

# **Etude par spectrométrie de masse d'une série de dérivés bifonctionnels aliphatiques**

**THÈSE**

*présentée à la Faculté des Sciences  
de l'Université de Genève  
pour obtenir le grade de docteur ès sciences chimiques*

*par  
Pierre-Alain BLANC  
de Sassel (Vaud)*

**Thèse N° 1905**

**GENÈVE  
Imprimerie Nationale  
1979**  




# **Etude par spectrométrie de masse d'une série de dérivés bifonctionnels aliphatiques**

**THÈSE**

*présentée à la Faculté des Sciences  
de l'Université de Genève  
pour obtenir le grade de docteur ès sciences chimiques*

*par*  
**Pierre-Alain BLANC**  
*de Sassel (Vaud)*

**Thèse N° 1905**

**GENÈVE**  
**Imprimerie Nationale**  
**1979**

La faculté des sciences, sur le préavis de Messieurs A. BUCHS, professeur ordinaire et directeur de thèse, R. TABACCHI, professeur (Université de Neuchâtel) et D<sup>r</sup> PFAU, maître de recherche (CNRS, ESPCI, Paris) autorise l'impression de la présente thèse, sans exprimer d'opinion sur les conditions qui y sont énoncées.

Genève, le 26 janvier 1979

Le Doyen:

Bernard LEVRAT

Thèse N° 1905



Les recherches faisant l'objet de cette thèse ont été effectuées au cours des années 1974-1978 dans le Laboratoire de Spectrométrie de Masse de l'université de Genève.

J'exprime ma vive reconnaissance au professeur Armand Buchs pour tous les conseils qu'il m'a prodigués au cours de ce travail, ainsi que pour l'accueil toujours chaleureux qu'il m'a réservé lors des nombreuses entrevues que j'ai sollicitées.

Je remercie également sincèrement le professeur Raffaele Tabacchi, de l'Université de Neuchâtel, et le Dr. Michel Pfau, Maître de Recherches au CNRS, d'avoir bien voulu accepter de faire partie du jury de cette thèse.

Ma gratitude va encore au Fonds National Suisse de la Recherche Scientifique qui a subventionné une grande partie de mes travaux.

Enfin, j'adresse mes remerciements à tous les collaborateurs du Laboratoire de Spectrométrie de Masse qui m'ont aidé lors de l'élaboration de ce mémoire.

A  
mon  
Père

A  
ma  
Mère

# TABLE DES MATIERES

|                                                                                                   | Page |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------|------|
| I INTRODUCTION                                                                                    | 1    |
| II PARTIE EXPERIMENTALE                                                                           | 2    |
| III RESULTATS ET DISCUSSION                                                                       | 4    |
| A. Spectrométrie de masse des n-alcane-<br>diamines- $\alpha, \omega$                             | 4    |
| 1. Généralités sur la fragmentation des<br>amines et des diamines aliphatiques<br>non substituées | 4    |
| 2. Spectrométrie de masse des n-alcane-<br>diamines- $\alpha, \omega$                             | 6    |
| 2.1. Partie expérimentale                                                                         | 7    |
| 2.2. Généralités sur la fragmentation des<br>alcanediamines- $\alpha, \omega$                     | 9    |
| 2.3. Détail de la fragmentation de<br>l'hexanediamine-1,6                                         | 13   |
| 2.4. Conclusions                                                                                  | 29   |
| B. Spectrométrie de masse des n-alcane-<br>diols- $\alpha, \omega$                                | 31   |
| 1. Généralités sur la fragmentation des<br>alcools et des polyols aliphatiques<br>non substitués  | 31   |
| 2. Etude des alcanediols- $\alpha, \omega$                                                        | 34   |
| 2.1. Partie expérimentale                                                                         | 35   |
| 2.2. Généralités sur la fragmentation des<br>alcanediols- $\alpha, \omega$                        | 36   |
| 2.3. Détail de la fragmentation du butane-<br>diol-1,4                                            | 42   |

|                                                                                                                     |     |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 2.4. Détail de la fragmentation de<br>l'hexanediol-1,6                                                              | 51  |
| 2.5. Conclusions                                                                                                    | 61  |
| 3. Ionisation chimique des alcanediols- $\alpha,\omega$                                                             | 62  |
| 3.1. Rappel théorique et bibliographique                                                                            | 62  |
| 3.2. Partie expérimentale                                                                                           | 65  |
| 3.3. Etude des alcanediols- $\alpha,\omega$ par ionisation chimique                                                 | 65  |
| 3.3.1. Fragmentation des alcanediols- $\alpha,\omega$                                                               | 65  |
| 3.3.2. Détail de la fragmentation du<br>butanediol-1,4 et de l'hexanediol-1,6                                       | 69  |
| 3.4. Conclusions                                                                                                    | 75  |
| C. Spectrométrie de masse des alcaneditosylates - $\alpha,\omega$ et des tosyloalcools- $\alpha,\omega$             | 79  |
| 1. Généralités sur la fragmentation des alcanesulfonates et des composés apparentés                                 | 79  |
| 2. Etude des alcaneditosylates- $\alpha,\omega$ et des tosyloalcanols                                               | 82  |
| 2.1. Partie expérimentale                                                                                           | 83  |
| 2.2. Généralités sur la fragmentation des alcaneditosylates- $\alpha,\omega$ et des tosyloalcanols- $\alpha,\omega$ | 84  |
| 2.3. Détail de la fragmentation du butaneditosylate-1,4, de l'hexaneditosylate-1,6 et du 1-tosylo-6-hexanol         | 93  |
| 2.4. Conclusions                                                                                                    | 111 |
| D. Spectrométrie de masse des alcanediphthalimides- $\alpha,\omega$                                                 | 114 |
| 1. Généralités sur la fragmentation des phthalimides d'alcoyle                                                      | 114 |
| 2. Etude des alcanediphthalimides- $\alpha,\omega$                                                                  | 116 |

|                                                                                                                             |     |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 2.1. Partie expérimentale                                                                                                   | 117 |
| 2.2. Généralités sur la fragmentation des<br>alcanediphthalimides- $\alpha,\omega$                                          | 118 |
| 2.3. Détail de la fragmentation de<br>l'hexanediphthalimide-1,6                                                             | 124 |
| 2.4. Conclusions                                                                                                            | 143 |
| E. Etude des ions de simple et de double<br>migration chez les ditosylates d'al-<br>coyle                                   | 145 |
| 1. Rappel théorique et bibliographique sur<br>le mécanisme de Mac Lafferty et la dou-<br>ble migration d'atomes d'hydrogène | 145 |
| 2. Etude du butaneditosylate-1,4 à chaîne<br>partiellement et totalement deutériée                                          | 147 |
| 2.1. Partie expérimentale                                                                                                   | 148 |
| 2.2. Formation des ions de simple et de<br>double migration chez le butane-<br>ditosylate-1,4                               | 149 |
| 2.3. Conclusions                                                                                                            | 159 |
| IV CONCLUSION                                                                                                               | 161 |
| V BIBLIOGRAPHIE                                                                                                             | 165 |



## INTRODUCTION

Les principales découvertes effectuées sur les mécanismes de fragmentation des divers types de molécules soumises à l'impact électronique sont rassemblées dans les ouvrages classiques de la spectrométrie de masse /1-8/, et il est étonnant de constater que des composés polyfonctionnels courants tels que diamines, diols, amino-alcools etc... ont été laissés de côté, comme le confirme une recherche exhaustive de la littérature /9-12/.

C'est en partie pour compléter cette lacune que nous avons entrepris ce travail, au cours duquel nous avons étudié plusieurs types de composés aliphatiques bifonctionnels. Nous avons notamment choisi des molécules possédant des groupements fonctionnels terminaux séparés par des chaînes aliphatiques dont la longueur n'excluait pas la possibilité d'une interaction entre les fonctions. Il était intéressant de déterminer comment l'introduction d'un second substituant modifiait la fragmentation par rapport à celle des homologues monofonctionnels. Nous avons choisi aussi bien des substituants simples tels que les groupes amino et hydroxyle, que des substituants aromatiques tels que les groupes tosyloxy et phthalimido. Ceci nous a permis de déterminer comment la présence de ces substituants aromatiques influence le mode de décomposition de la chaîne aliphatique, en particulier en ce qui concerne les migrations intramoléculaires d'hydrogènes.

## PARTIE EXPERIMENTALE

### MARQUAGE DES COMPOSES

Nous avons eu recours essentiellement à trois méthodes générales pour introduire des atomes de deutérium dans les molécules étudiées :

- échange des protons labiles avec l'eau lourde
- réduction avec  $\text{LiAlD}_4$
- deutération catalytique avec  $\text{D}_2$

Nous reviendrons en détail sur les techniques de marquage employées lors de la description des voies de synthèse utilisées pour l'obtention des divers composés étudiés au cours de ce travail.

### APPAREILLAGE

Les spectres à basse résolution ont été enregistrés à 70 eV et 12 eV à l'aide d'un spectromètre Varian Mat-CH<sub>4</sub>, lequel est abondamment décrit dans la littérature /13/.

Quant aux spectres à haute résolution, ils ont été enregistrés avec l'appareil Varian-SM1-BH, possédant la géométrie de type Mattauch-Herzog, décrit dans l'ouvrage de H. Kienitz /14/. Grâce au pouvoir de résolution de cet appareil, nous avons pu déterminer sans ambiguïté la composition élémentaire des ions lorsque cela se révélait nécessaire.

### UTILISATION DE LA PROGRAMMATION

Les programmes que nous avons utilisés pour dépouiller nos spectres de masse sont les suivants:

- 1.- NORM2 : normalisation des spectres.

- 2.- CORIMPUR : correction d'un spectre.
  - 3.- PPSPEC : dessin d'un spectre
  - 4.- METAST2 : recherche des transitions métastables.
  - 5.- ADAPT : adaptation du courant ionique entre différents spectres d'une même substance ou de substances analogues afin de faciliter la comparaison des spectres.
  - 6.- MT CARLO : optimisation de résultats par simulation.
- \* L'utilisation des programmes CORIMPUR, METAST2 et MT CARLO a été décrite dans la thèse de G. Singy /15/.

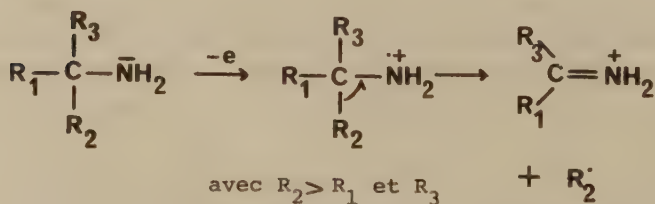
# RESULTATS ET DISCUSSION

## A. Spectrométrie de masse des n-alcanediamines- $\alpha,\omega$

### 1. Généralités sur la fragmentation des amines et des diamines aliphatiques non substituées

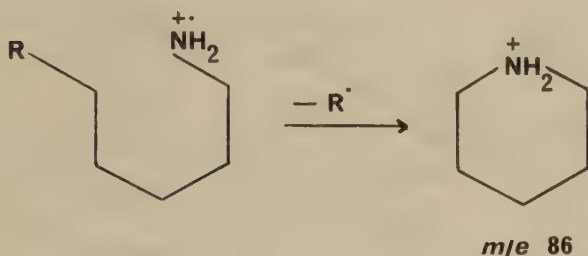
La fragmentation des amines aliphatiques est connue depuis longtemps /16/. Le processus primaire consiste en l'arrachement d'un des électrons libres de l'azote, de manière analogue à ce qui se passe chez les alcools aliphatiques avec l'oxygène. La capacité plus grande qu'a l'azote de stabiliser la charge positive par rapport à l'oxygène favorise la formation des fragments azotés au détriment des fragments purement hydrocarbonés. Avec les alcools la partie hydrocarbonée de la molécule joue un rôle plus important.

L'ion moléculaire est généralement peu abondant, ce qui est le signe d'une cinétique de décomposition rapide. Les ions les plus importants sont issus du clivage  $\alpha$ , le fragment R le plus lourd étant le plus facilement expulsé:



En plus de la rupture  $\alpha$ , les amines primaires exhibent aussi des ruptures  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$  etc..., avec

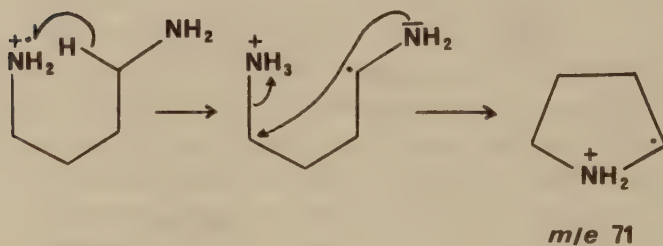
formation des ions caractéristiques à  $m/e$  44, 58, 72 etc... Ceux-ci sont toujours nettement moins abondants que les ions issus du clivage  $\alpha$ . Le clivage  $\delta$ , bien que faible, est plus favorisé que les clivages  $\gamma$  et  $\epsilon$ ; ceci s'explique sans doute par la formation d'un cycle à six atomes, cette structure étant particulièrement stable dans le cas des composés azotés:



La perte de  $\text{NH}_3$  à partir de  $\text{M}^+$  est un phénomène moins important chez les amines primaires que l'expulsion de  $\text{H}_2\text{O}$  et de  $\text{H}_2\text{S}$  chez les composés hydroxylés ou soufrés équivalents.

Peu de travaux ont été effectués sur la fragmentation des diamines aliphatiques, hormis sur certaines diamines substituées /17/. Une étude portant sur la perte de  $\text{NH}_2$  et  $\text{NH}_3$  chez les alcanediamines- $\alpha, \omega$  /18/ a montré que ces éliminations dépendent de la longueur de la chaîne hydrocarbonnée. Si la perte d'ammoniac est relativement importante chez les composés ayant de trois à six atomes de carbone, elle diminue ensuite fortement, pour disparaître totalement chez la décanediamine-1,10 et ses homologues supérieurs. La perte de

$\text{NH}_2$  évolue dans le sens opposé; elle devient importante seulement à partir du composé à cinq atomes de carbone et le reste jusque dans la dodécanediamine-1,12, qui est le composé le plus lourd qui ait été étudié. Les atomes H expulsés lors de la perte de  $\text{NH}_3$  chez la butanediamine-1,4 sont les deux hydrogènes du groupement amino expulsé, accompagnés d'un atome H provenant de la position  $\delta$  de la chaîne:



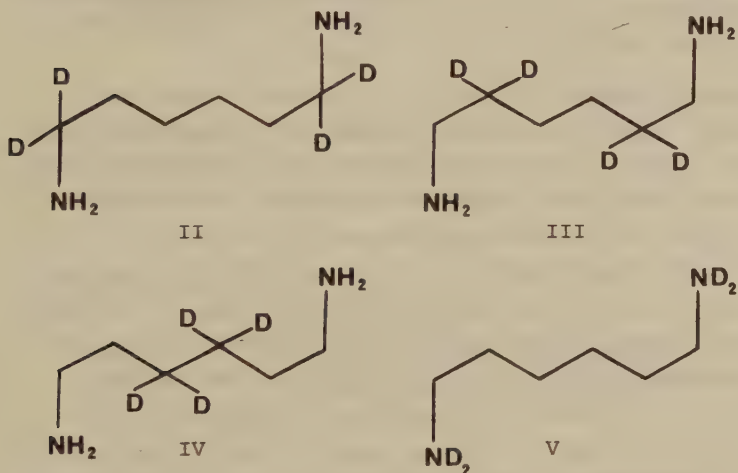
La stabilisation de la charge par l'atome d'azote a pour conséquence un très fort clivage  $\alpha$ , ce qui résulte en la formation de l'ion  $m/e$  30 qui est le pic de base de tous les spectres des alcanediamines- $\alpha, \omega$ . Cette stabilisation de la charge positive par l'atome d'azote explique aussi la prépondérance des ions azotés sur les ions hydrocarbonés.

## 2. Spectrométrie de masse des alcanediamines- $\alpha, \omega$

Nous avons étudié les spectres des alcanediamines- $\alpha, \omega$  ayant de trois à dix atomes de carbone; afin d'élucider les mécanismes de formation de certains

ions, nous nous sommes plus particulièrement intéressés à l'hexanediamine-1,6 (I) et à ses dérivés deutériés II à V. Ce composé exhibe en effet les fragments caractéristiques de toutes les diamines étudiées et en plus, comme il se trouve entre les composés à longue chaîne hydrocarbonée et ceux à courte chaîne, il montre des pics caractéristiques de l'une et de l'autre de ces deux catégories.

#### Composés marqués synthétisés



#### 2.1. Partie expérimentale

##### a) Préparation des composés deutériés

Hexanediamine-1,6(1,1,6,6-d<sub>4</sub>) (II): L'adipate de méthyle est réduit par LiAlD<sub>4</sub> dans le THF en hexanediol-1,6 (1,1,6,6-d<sub>4</sub>). La tosylation par le chlorure de tosyloyle, puis la synthèse de Gabriel passant par le phthalimide donne II.

Hexanediamine-1,6(2,2,5,5-d<sub>4</sub>) (III): Le sel de sodium

de l'acide adipique est traité six fois à 170°C dans  $D_2O$  + NaOD pour effectuer l'échange des atomes H situés en  $\alpha$  /19/. Après libération de l'acide  $\alpha$ -tétra-deutérié, estérification dans le méthanol et réduction par  $LiAlH_4$  en hexanediol-1,6(2,2,5,5- $d_4$ ), la méthode décrite ci-dessus nous donne III.

Hexanediamine-1,6(3,3,4,4- $d_4$ ) (IV): L'adipate de méthyle (3,3,4,4- $d_4$ ), préparé selon la méthode décrite par Djerassi et coll. /20/, est réduit par  $LiAlH_4$  en hexanediol-1,6(3,3,4,4- $d_4$ ), lequel donne IV par la méthode habituelle.

Hexanediamine-1,6(N,N- $d_4$ ) (V): L'hexanediamine-1,6 étant très hygroscopique, il est difficile de préparer un dérivé marqué avec un degré de deutération élevé. Nous avons employé une méthode chromatographique mise au point par Kallos et Westover /21/. On a tout d'abord équilibré la colonne (25% de Carbowax 4000 sur du Chromosorb w 30/60, 2m x 4mm, 120°C) par un passage de 5 ml de  $D_2O$ , puis trois fois 150  $\mu$ l d'hexanediamine-1,6 ont été injectés. Après récupération de la diamine partiellement échangée, on équilibre à nouveau la colonne avec 5 ml de  $D_2O$  et on réinjecte l'amine partiellement deutériée. Sitôt la récupération effectuée, la diamine N,N-deutériée est injectée dans le spectromètre de masse dont la source a été préalablement équilibrée avec  $D_2O$ .

La composition isotopique des produits deutériés donnée dans le tableau 1 a été déterminée de la façon suivante:

- composés II-IV: mesure des pics moléculaires et isotopiques dans les spectres des diphthalimides et des ditosylates.
- composé V: estimée d'après le déplacement de l'ion m/e 30 à m/e 31 et 32 dans le spectre de V.

| COMPOSE | %              |                |                |                |                |
|---------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
|         | d <sub>0</sub> | d <sub>1</sub> | d <sub>2</sub> | d <sub>3</sub> | d <sub>4</sub> |
| II      |                |                |                | 1              | 99             |
| III     |                |                |                | 14             | 86             |
| IV      |                |                |                | 10             | 90             |
| V       |                |                | 5-10           | 30-40          | 50-60          |

Tableau 1. Composition isotopique des hexanediamines-1,6 deutériées

b) Enregistrement des spectres

Basse résolution : appareil CH<sub>4</sub>  
source: 250°C

introduction directe: 100°C

Haute résolution : appareil SMI-BH

source: 200°C

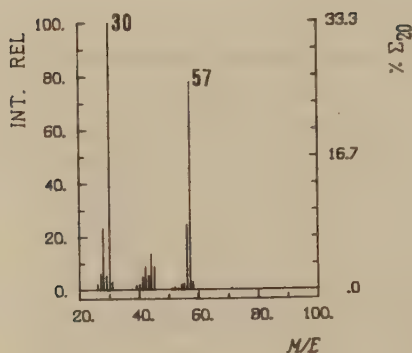
introduction directe: 100°C

pouvoir de résolution: 9000

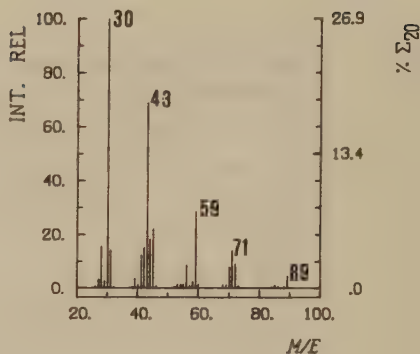
2.2. Généralités sur la fragmentation des alcanediamines- $\alpha,\omega$ .

Comme le montrent les figures 1 et 2, il n'y a pas d'ion moléculaire dans les spectres des diamines étudiées; celles qui renferment moins de sept atomes de carbone exhibent cependant des ions  $(M+1)^+$  dont l'abondance est comprise entre 1 et 5% (voir tableau 2). L'intensité du signal à  $(M+1)^+$  est évidemment fonction de la pression dans la source. Il est possible que cet ion, qui résulte d'un transfert intermoléculaire, soit sous forme cyclique, comme le proposent certains

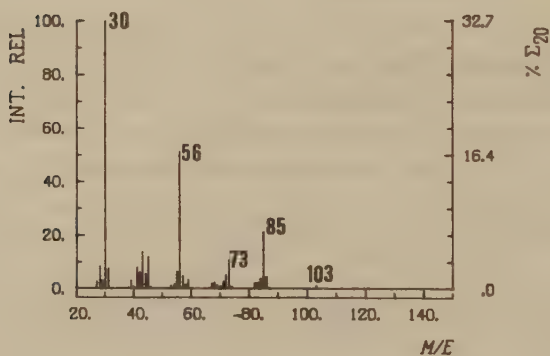
PROPANEDIAMINE-1,3



BUTANEDIAMINE-1,4



PENTANEDIAMINE-1,5



HEPTANEDIAMINE-1,7

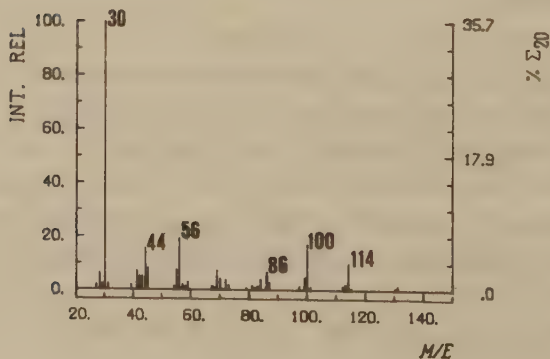
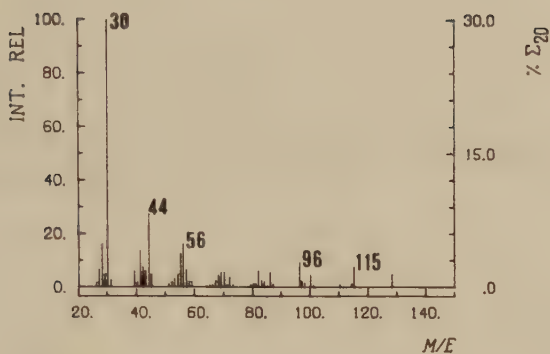
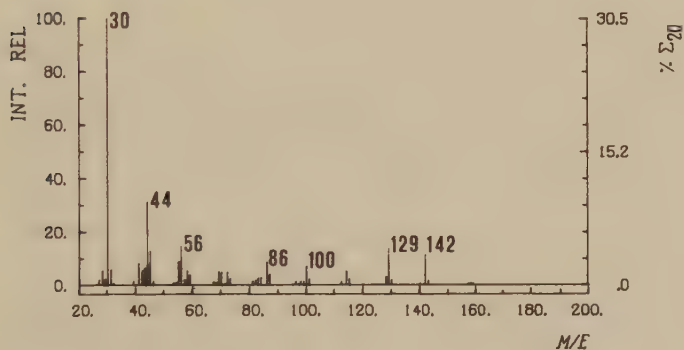


Figure 1. Spectres de masse des alcanediamines- $\alpha, \omega$  (70 eV)

OCTANEDIAMINE-1,8



NONANEDIAMINE-1,9



DECANEDIAMINE-1,10

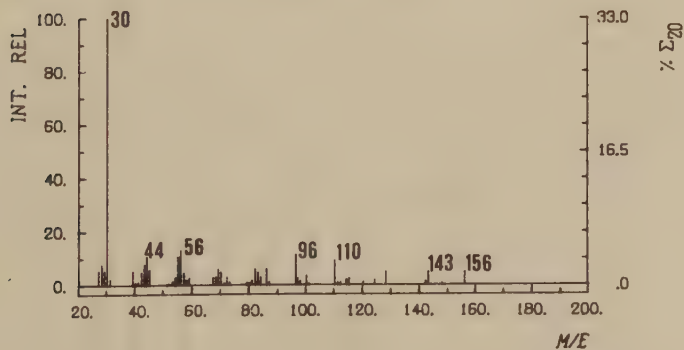
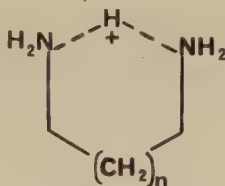


Figure 2. Spectres de masse des alcanediamines- $\alpha,\omega$  à 70 eV

| Composé            | M+1<br>m/e int.rel. | M-NH <sub>2</sub> <sup>+</sup><br>m/e int.rel. | M-NH <sub>3</sub><br>m/e int.rel. | M-CH <sub>2</sub> NH<br>m/e int.rel. | M-CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> <sup>+</sup><br>m/e int.rel. |
|--------------------|---------------------|------------------------------------------------|-----------------------------------|--------------------------------------|----------------------------------------------------------------|
| Propanediamine-1,3 | 75 2                | 58 3,3                                         | 57 77,8                           | 45 8,8                               | 44 13,7                                                        |
| Butanediamine-1,4  | 89 4,5              | 72 9,2                                         | 71 14,2                           | 59 28,5                              | 58 2,5                                                         |
| Pentanediamine-1,5 | 103 1,1             | 86 4,6                                         | 85 21,4                           | 73 11                                | 72 5,1                                                         |
| Hexanediamine-1,6  | 117 3               | 100 6,8                                        | 99 10,2                           | 87 20,5                              | 86 7,8                                                         |
| Heptanediamine-1,7 | 131 1,7             | 114 10,2                                       | 113 2,4                           | 101 1,5                              | 100 17,3                                                       |
| Octanediamine-1,8  | 145                 | 128 5                                          | 127 0,1                           | 115 7,5                              | 114 1,4                                                        |
| Nonanediamine-1,9  | 159                 | 142 11,4                                       | 141                               | 129 13,7                             | 128 3,2                                                        |
| Decanediamine-1,10 | 173                 | 156 5,1                                        | 155                               | 143 5,1                              | 142 1,5                                                        |

Tableau 2. Répartition des ions (M+1)<sup>+</sup> à (M-30)<sup>+</sup> chez les alcanediamines- $\alpha,\omega$

auteurs /22, 23/ d'après leurs études d'ionisation chimique. Cela pourrait expliquer la plus grande abondance de cet ion chez les alcanediamines- $\alpha,\omega$  à cycles moyens et petits:



Dans tous les spectres, le pic de base se retrouve à  $m/e$  30. La perte de  $\text{NH}_3$  à partir de  $\text{M}^+$ , qui est relativement importante chez les composés courts ou moyens (voir tableau 2), disparaît chez les composés à chaîne plus longue, alors que l'on observe le phénomène opposé pour l'élimination de  $\text{NH}_2$  à partir de l'ion moléculaire. On trouve de même chez tous les composés étudiés des pics relativement importants correspondant à la perte de  $\text{CH}_2\text{NH}$  et de  $\text{CH}_2\text{NH}_2$  par l'ion moléculaire.

### 2.3. Détail de la fragmentation de l'hexanediamine-1,6

Les spectres de masse de l'hexanediamine-1,6 (I) et de ses dérivés deutériés II à V enregistrés à 70 eV sont illustrés dans les figures 3 à 7. Les spectres à 12 eV n'apportant pas d'information supplémentaire par rapport à ceux à 70 eV, nous ne les avons par conséquent pas reproduits ici.

# HEXANEDIAMINE-1,6

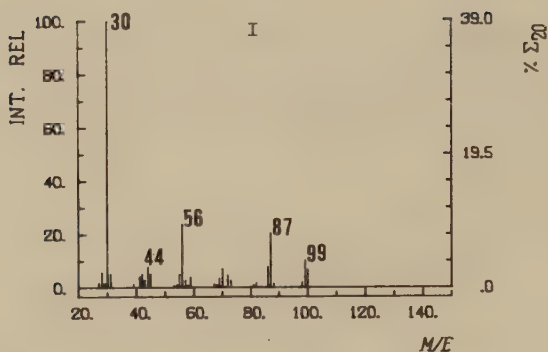


Figure 3. Spectre de masse de l'hexane-diamine-1,6 (I) à 70 eV

# HEXANEDIAMINE-1,6 (1,1,6,6-D<sub>4</sub>)

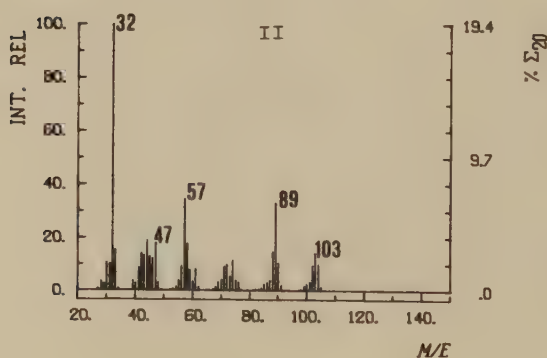


Figure 4. Spectre de masse de l'hexane-diamine-1,6(1,1,6,6-d<sub>4</sub>) (II) à 70 eV

# HEXANEDIAMINE-1,6 (2,2,5,5-D<sub>4</sub>)

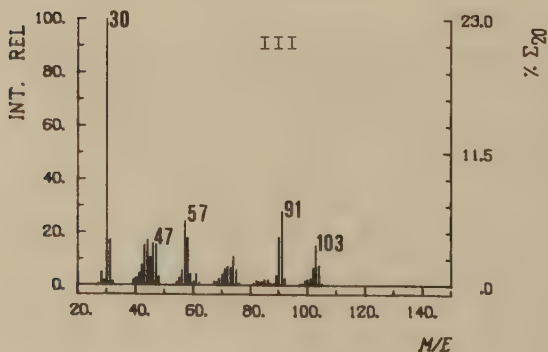


Figure 5. Spectre de masse de l'hexane-diamine-1,6(2,2,5,5-d<sub>4</sub>) (III) à 70 eV

HEXANEDIAMINE-1,6 (3,3,4,4-D<sub>4</sub>)

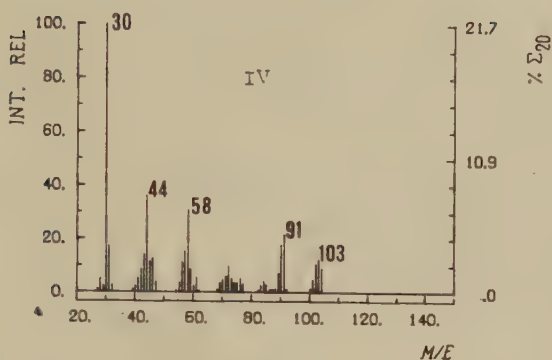


Figure 6. Spectre de masse de l'hexane-diamine-1,6 (3,3,4,4-d<sub>4</sub>) (IV) à 70 eV

HEXANEDIAMINE-1,6 (N,N-D<sub>4</sub>)

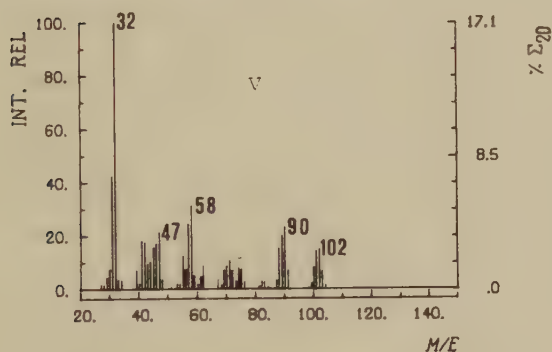


Figure 7. Spectre de masse de l'hexane-diamine-1,6 (N,N-d<sub>4</sub>) (V) à 70 eV

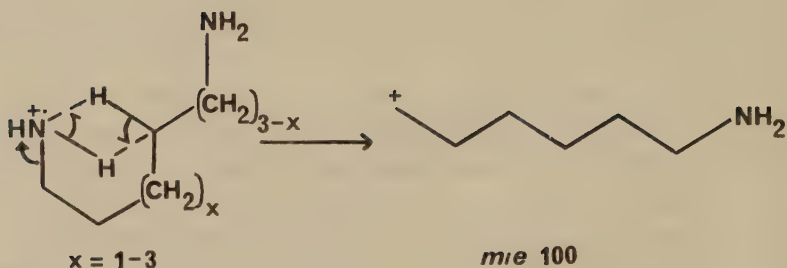
Perte de NH<sub>2</sub><sup>+</sup> et NH<sub>3</sub>: Les ions m/e 100 et 99 correspondent respectivement à la perte de NH<sub>2</sub><sup>+</sup> et NH<sub>3</sub> à partir de l'ion moléculaire. Compte tenu du déplacement des pics voisins plus petits, on retrouve ces deux ions aux masses m/e 102, 103 et 104 dans les spectres de II, III et IV. La répartition de ces ions est donnée sur le tableau 3. L'ion (M-16)<sup>+</sup> (perte de NH<sub>2</sub><sup>+</sup>) n'est pas issu d'un clivage sans réarrangement. En effet, dans chacun des spectres des trois produits marqués, l'intensité de cet ion (m/e 103) est nettement inférieure à celle relevée pour ce

| composé<br>ions | I<br>m/e | int.rel. | II<br>m/e | int.rel. | III<br>m/e | int.rel. | IV<br>m/e | int.rel. | V<br>m/e | int.rel. |
|-----------------|----------|----------|-----------|----------|------------|----------|-----------|----------|----------|----------|
| M-16            | 100      | 41       | 104       | 29,5     | 104        | 25,9     | 104       | 28,1     |          |          |
| M-17            | 99       | 59       | 103       | 41,9     | 103        | 51,2     | 103       | 38,1     | 103      | 15,5     |
| M-18            |          |          | 102       | 28,6     | 102        | 22,9     | 102       | 33,8     | 102      | 33,6     |
| M-19            |          |          |           |          |            |          |           |          | 101      | 32       |
| M-20            |          |          |           |          |            |          |           |          | 100      | 18,9     |

Tableau 3. Intensité relative des ions  $(M-NH_2)^+$  et  $(M-NH_3)^+$  chez 1'hexanediamine-1,6  
et ses dérivés deutériés

même ion chez le composé non marqué (41% chez ce dernier contre en moyenne 28% chez les composés deutériés). Par conséquent, quel que soit le marquage, le tiers des fragments  $\text{NH}_2^\cdot$  expulsés par le composé non marqué se trouve sous la forme  $\text{NHD}^\cdot$  (et  $\text{ND}_2^\cdot$ ) chez les composés deutériés. Ceci implique que des atomes H de toutes les positions de la chaîne participent à cette élimination, ce qui est d'ailleurs démontré par l'examen du spectre de V, où l'ion  $m/e$  103, relativement abondant, ne peut provenir que de la perte de  $\text{NHD}^\cdot$  à partir de  $m/e$  120 ( $\text{M}^+$  de  $\text{V-d}_4$ ) ou de celle de  $\text{NH}_2^\cdot$  à partir de  $m/e$  119 ( $\text{M}^+$  de  $\text{V-d}_3$ ).

Un pic métastable à  $m^*=84,5$  montre que l'ion  $m/e$  99 est issu de  $\text{M}^+$  par perte de  $\text{NH}_3$ , et non pas de  $m/e$  100 par perte d'un atome H radicalaire. Ceci nous a amené à employer le programme MT CARLO décrit précédemment pour construire un modèle théorique simulant la répartition des atomes H dans les composés deutériés lors de la formation des deux ions  $(\text{M-NH}_2)^+$  et  $(\text{M-NH}_3)^+$ . Nous avons essayé toutes les combinaisons possibles entre les divers sites de la molécule; le modèle qui donne la meilleure corrélation avec les intensités mesurées est donné dans le tableau 4. On trouve dans le tableau 5 une comparaison entre les intensités mesurées et les intensités calculées avec ce modèle. Nous avons laissé de côté les données fournies par le spectre de V lors de nos calculs puisque la composition isotopique de ce dernier ne peut être déterminée avec précision. Les résultats montrent que la perte de  $\text{NH}_2^\cdot$  fait intervenir des hydrogènes de toutes les positions de la chaîne, ce qui peut être expliqué par un échange intramoléculaire d'atomes H entre un groupe amino et la chaîne hydrocarbonée:



Après cette semi-équibration, le radical  $\text{NH}_2^\cdot$  peut être perdu directement en formant  $m/e\ 100$ , ou il peut encore capturer un autre atome H, lequel peut provenir soit de l'autre groupe amino, soit de la chaîne. Le pic correspondant à la perte de  $\text{NH}_2\text{D}$  ( $m/e\ 102$ ) est un peu plus grand dans le composé marqué en  $\gamma, \gamma'$  que dans les deux autres composés deutériés dans la chaîne, ce qui montre que ces positions sont légèrement favorisées lors de la formation de cet ion. Les résultats rassemblés dans le tableau 4 montrent néanmoins que l'on est près d'une répartition purement statistique, ce qui signifie que l'échange intramoléculaire d'atomes H est cinétiquement rapide et que l'on arrive à une équibration presque totale de la molécule avant la fragmentation. La formation de  $(\text{M}-\text{NH}_3)^+$  à partir de la butanediamine-1,4 /18/ a été présentée comme résultant d'un transfert spécifique d'un atome H de la position  $\gamma$ . Il semble donc que l'allongement de la chaîne ait pour conséquence une perte de spécificité. De tels procédés d'échange doivent néanmoins exister aussi chez la butanediamine-1,4, mais à un moindre degré, ce qui rend leur détection plus difficile. En effet, des monoamines avec un substituant aromatique telles que la 3-phenyle-propylamine /24/ et la 5-phe-

nyle-pentylamine /25/ exhibent également un ion  $(M-NH_3)^+$ , et malgré leurs chaînes hydrocarbonées relativement courtes, ces composés montrent toujours des phénomènes d'échange entre les atomes H du groupe amino et ceux de la chaîne.

| Fragment<br>perdu | Origine des<br>atomes H           | % $\sum (M-16) \rightarrow (M-18)$ | Importance<br>relative |
|-------------------|-----------------------------------|------------------------------------|------------------------|
| $NH_2^+$          | N + C( $\alpha$ )                 | 12,3                               | 30                     |
|                   | N + C( $\beta$ )                  | 15,1                               | 37                     |
|                   | N + C( $\gamma$ )                 | 13,4                               | 33                     |
|                   |                                   | $\sum = 40,8$                      | $\sum = 100$           |
| $NH_3$            | N + C( $\alpha$ ) + C( $\gamma$ ) | 3                                  | 5                      |
|                   | N + C( $\beta$ ) + C( $\gamma$ )  | 22,9                               | 39                     |
|                   | N + C( $\alpha$ ) + N             | 25,7                               | 44                     |
|                   | N + C( $\gamma$ ) + N             | 7,2                                | 12                     |
|                   |                                   | $\sum = 58,8$                      | $\sum = 100$           |

Tableau 4. Provenance des atomes H lors de l'élimination de  $NH_2^+$  et de  $NH_3$

| composé | M-16 |      |         | M-17 |      |         | M-18 |      |         |
|---------|------|------|---------|------|------|---------|------|------|---------|
|         | m/e  | mes. | calculé | m/e  | mes. | calculé | m/e  | mes. | calculé |
| I       | 100  | 41   | 41,3    | 99   | 59   | 58,7    |      |      |         |
| II      | 104  | 29,3 | 29      | 103  | 42,4 | 42,4    | 102  | 28,3 | 28,8    |
| III     | 104  | 25,5 | 25,8    | 103  | 51,6 | 51,7    | 102  | 22,6 | 22,9    |
| IV      | 104  | 28   | 28,1    | 103  | 38,7 | 38,9    | 102  | 33,3 | 33,1    |

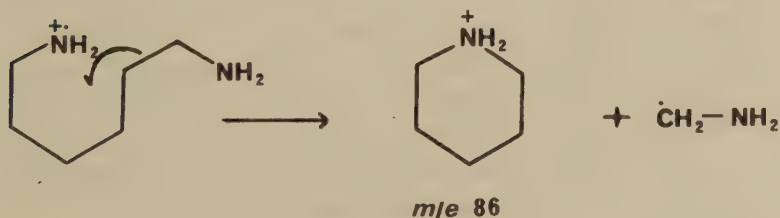
Tableau 5. Perte de  $\text{NH}_2^\cdot$  et  $\text{NH}_3$  à partir de  $\text{M}^\dagger$ . Comparaison entre les valeurs mesurées et les valeurs calculées.

Rupture  $\alpha$  avec rétention de la charge sur le fragment le plus lourd: Le clivage  $\alpha$  de l'ion moléculaire conduit aux ions  $(\text{M}-\text{CH}_2\text{NH}_2)^\dagger$  (m/e 86) et  $(\text{M}-\text{CH}_2\text{NH})^\dagger$  (m/e 87). Les déplacements de masse de ces deux ions sont rassemblés dans le tableau 6. L'ion m/e 86 se déplace à m/e 88 dans le spectre de II et à m/e 90 dans ceux de III et IV. Par contre, la présence de pics moins importants à m/e 89,  $(\text{M}-\text{CH}_2\text{D}_2\text{N})^\dagger$ , dans les spectres de III et IV, associée au fait que l'ion m/e 88 du spectre de II est trop peu abondant pour correspondre au déplacement quantitatif de m/e 86, montre que dans ce cas-ci également des échanges intramoléculaires d'atomes H précèdent la fragmentation. D'après les intensités

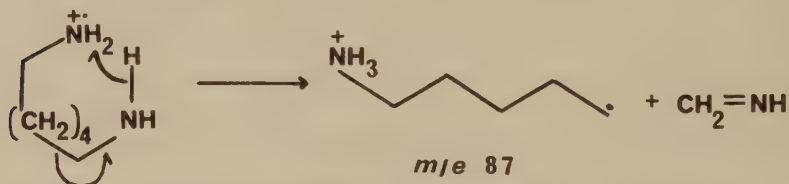
| m/e             | I    | II   | III  | IV   | V    |
|-----------------|------|------|------|------|------|
| 86              | 27,6 |      |      |      |      |
| 87              | 72,4 |      |      |      |      |
| 88              |      | 25,1 |      |      | 23,5 |
| 89 <sup>a</sup> |      | 56,8 | 7,5  | 15,9 | 30,3 |
| 90              |      | 18,1 | 36,3 | 38   | 35,3 |
| 91              |      |      | 56,2 | 46,1 | 10,9 |

Tableau 6. Répartition des ions  $(M-CH_2NH)^+$  et  $(M-CH_2NH_2)^+$  dans les spectres de l'hexanediamine-1,6 et de ses dérivés deutériés.

des pics, on peut déduire que la fragmentation précédée d'échange représente environ le quart des ions  $(M-CH_2NH_2)^+$  qui sont formés. Le mécanisme de fragmentation sans réarrangement est donc un clivage  $\alpha$  avec rétention de la charge sur le fragment le plus lourd; l'ion résultant possède sans doute une structure cyclique à six chaînons:



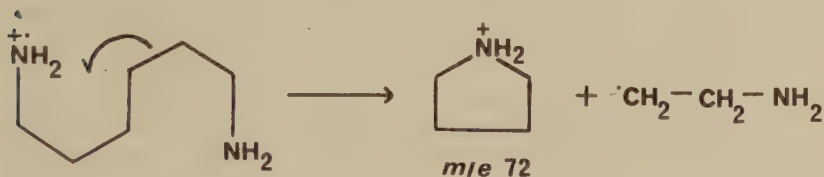
Des échanges intramoléculaires d'atomes H se produisent également lors de la formation de l'ion  $m/e$  87, comme le montrent les déplacements partiels à  $m/e$  89 dans le spectre de II et à  $m/e$  91 dans ceux de III et de IV. Ceci est en outre démontré par la présence d'un pic à  $m/e$  90 dans le spectre du composé marqué en  $\alpha, \alpha'$ , lequel ne peut correspondre qu'à l'expulsion de  $\text{CH}_2\text{DN}$  à partir de  $\text{M}^+$ , ce qui implique donc qu'un échange précède la fragmentation. Le mécanisme de formation peut être schématisé comme suit:



La formation de ces deux ions semble plus rapide que celle des ions  $(\text{M}-\text{NH}_2)^+$  et  $(\text{M}-\text{NH}_3)^+$ , puisque les phénomènes d'échange sont moins prononcés que chez ces derniers.

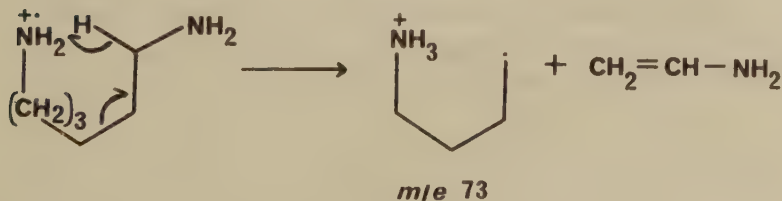
Formation des ions  $m/e$  73, 72, 70 et 69: L'absence d'un ion à  $m/e$  71 dans le spectre de I et l'utilisation de la haute résolution permettent de suivre facilement les déplacements de masse de cette série d'ions. Le 65% du pic  $m/e$  70 correspond à l'ion  $(\text{C}_4\text{H}_8\text{N})^+$  et le reste à l'ion  $(\text{C}_5\text{H}_{10})^+$ . Un pic métastable à  $m^*=49,6$  montre que ce dernier ion provient de  $m/e$  99 par perte de  $\text{CH}_3\text{N}$ . Quant aux ions  $m/e$  69, ils sont constitués pour 90% par  $(\text{C}_5\text{H}_9)^+$  et pour le reste par  $(\text{C}_4\text{H}_7\text{N})^+$ ; le premier est issu de  $m/e$  86 par perte de  $\text{NH}_3$  comme le montre la présence d'un pic métastable à  $m^*=55,4$ .

Les déplacements de masse des deux ions azotés  $m/e$  72 et 73 dans les spectres des produits deutériés sont rassemblés dans le tableau 7. On constate que sauf pour le composé marqué en  $\beta, \beta'$ , ces déplacements ne sont pas nets puisque l'on obtient des triplets. Le mécanisme principal conduisant à la formation de  $m/e$  72 correspond à un simple clivage  $\beta$ :



Comme on peut le voir d'après le tableau 7, le déplacement de masse de cet ion est total dans les spectres des composés marqués en  $\alpha, \alpha'$  et  $\beta, \beta'$ , alors que dans le composé marqué en  $\gamma, \gamma'$  la présence d'un ion à  $m/e$  75 semble indiquer qu'un échange entre un atome H  $\gamma$  et un atome H d'un groupe amino se produit avant la fragmentation. Ceci est confirmé par le spectre de V où le pic apparaissant à  $m/e$  73 est trop important pour être attribué uniquement à la deutération imparfaite de ce composé.

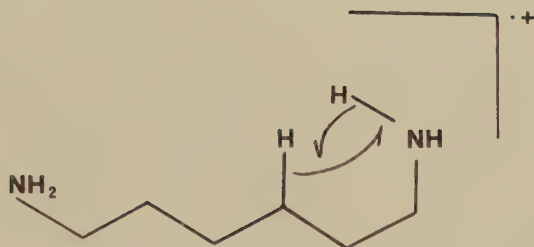
Le mécanisme principal aboutissant à la formation de l'ion  $m/e$  73 implique lui le transfert d'un atome H  $\alpha$  du fragment neutre sur le fragment ionisé:



| composé<br>m/e | I    | II   | III  | IV   | V    |
|----------------|------|------|------|------|------|
| 72             | 62,8 |      |      |      |      |
| 73             | 37,2 |      |      |      | 16,1 |
| 74             |      | 60,6 | 64,7 |      | 35,7 |
| 75             |      | 21,3 | 35,3 | 30,7 | 34,8 |
| 76             |      | 18,1 |      | 41,5 | 13,4 |
| 77             |      |      |      | 27,6 |      |

Tableau 7. Répartition des ions  $(C_4H_{10}N)^+$  et  $(C_4H_{11}N)^+$  dans les spectres de l'hexanediamine-1,6 et de ses dérivés deutériés

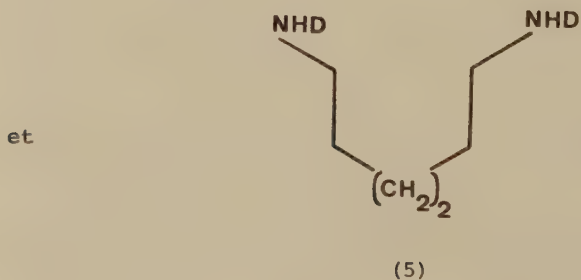
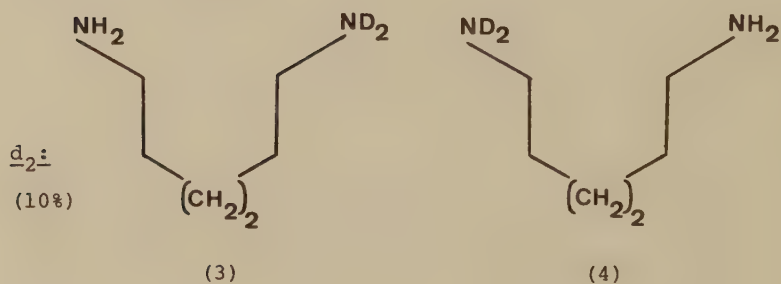
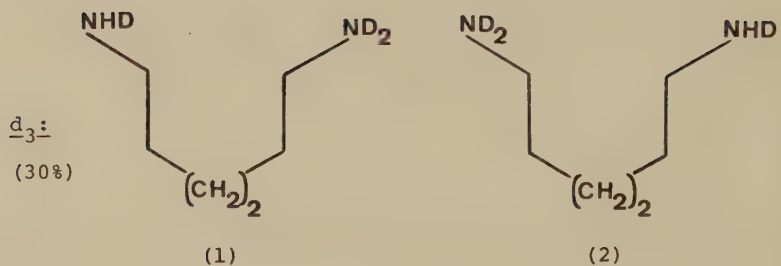
Ceci est démontré par la présence d'un pic à m/e 76 dans le spectre de II, correspondant à la rétention de trois atomes D sur le fragment ionisé. Néanmoins, la présence d'un ion à m/e 75 dans le spectre de cette substance indique que ce déplacement n'est pas total. De plus, si le mécanisme postulé ci-dessus était spécifique, l'ion m/e 73 se retrouverait déplacé exclusivement à m/e 76 (voir tableau 7). La formation de cet ion a donc en partie lieu après qu'un échange entre la position  $\gamma$  de la chaîne et un atome H du groupe amino se soit effectué, comme cela a déjà été constaté lors de la formation de m/e 72. La position  $\gamma$  est sans doute favorisée dans ce transfert parce qu'elle permet de passer par un état de transition cyclique à six centres:



\* Un échange similaire entre les atomes H de la position  $\gamma$  et ceux du groupe amino a été constaté par Lightner et collaborateurs /24/ lors de la perte de  $\text{NH}_3$  à partir de l'ion moléculaire de la phenylpropylamine.

Formation des ions m/e 59, 56 et 55: L'ion m/e 59,  $(\text{C}_3\text{H}_9\text{N})^+$ , paraît être totalement déplacé à m/e 61 dans les spectres de II, III et IV. La présence de 9 atomes H dans le fragment implique forcément le transfert d'un atome H du fragment neutre sur le fragment ionisé. Il semble par conséquent que cet atome H provienne du groupe amino expulsé. Dans le spectre de V, on trouve un pic à m/e 62 et un autre à m/e 61, le premier représentant le tiers du courant ionique de ces deux ions. Le problème consiste à savoir si l'ion m/e 61 est dû au marquage imparfait de V, ou s'il est issu d'un déplacement de masse dans le composé V tétradeutéérié. On peut calculer la probabilité de répartition des ions  $(\text{C}_3\text{H}_6\text{D}_3\text{N})^+$  et  $(\text{C}_3\text{H}_7\text{D}_2\text{N})^+$  dans le mécanisme que nous avons postulé, en tenant compte d'une composition isotopique de V correspondant à 60%- $\text{d}_4$ , 30%- $\text{d}_3$  et 10%- $\text{d}_2$ .

Les cas suivants sont possibles:



Selon notre hypothèse, nous aurons avec le composé (1)  
une chance sur deux que l'atome transféré soit l'atome

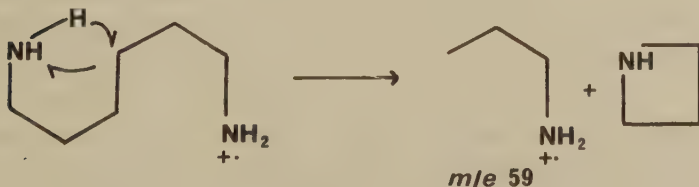
H, ce composé (1) ayant lui-même une chance sur deux d'être formé. Ainsi la probabilité d'obtenir un ion  $(C_3H_7D_2N)^+$  sera donnée par:

$$\text{Prob } (H \rightarrow D)_{(1)} = \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{2} \cdot 30\% = 7,5\%$$

Les calculs sont effectués sans tenir compte de l'effet isotopique. Dans l'espèce  $d_2$ , les composés (3) et (4) ont chacun une chance sur quatre d'être formés, alors que le composé (5) a une probabilité deux fois plus élevée puisqu'il est symétrique. La probabilité totale pour la formation de l'ion  $(C_3H_7D_2N)^+$  est ainsi donnée par:

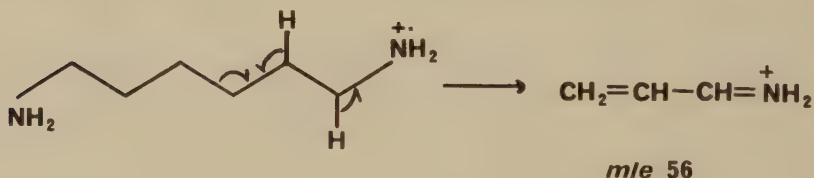
$$\begin{aligned} \text{Prob } (H \rightarrow D)_{(d_3, d_2)} &= \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{2} \cdot 30\% + \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{2} \cdot 30\% + \frac{1}{4} \cdot 10\% \\ &+ \frac{1}{4} \cdot 10\% + \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{2} \cdot 10\% = 30\% \end{aligned}$$

Cette répartition théorique est très proche de celle observée (35%); la différence provient d'une part de l'imprécision dans la détermination du degré de deutération, et d'autre part du fait que nous avons négligé l'effet isotopique. Par conséquent, le mécanisme de formation postulé, c'est-à-dire le clivage au centre de la molécule avec transfert d'un atome H du groupe amino sur le fragment expulsé, est en accord avec les résultats expérimentaux:



Il est intéressant de remarquer que cet ion m/e 59 est le premier parmi tous les ions étudiés jusqu'à présent qui présente un mécanisme de fragmentation sans échange préalable d'atomes H.

L'ion m/e 56,  $(C_3H_6N)^+$ , est présent dans tous les spectres des alcanediamines- $\alpha,\omega$ . Chez l'hexanediamine-1,6, sa masse se déplace principalement à m/e 57 dans les spectres des composés deutériés en  $(\alpha,\alpha')$  et  $(\beta,\beta')$  et à m/e 58 dans celui du composé  $(\gamma,\gamma')$ . Il se forme par une rupture au centre de la molécule avec expulsion de deux atomes H  $\alpha$  et  $\beta$  du fragment ionisé:

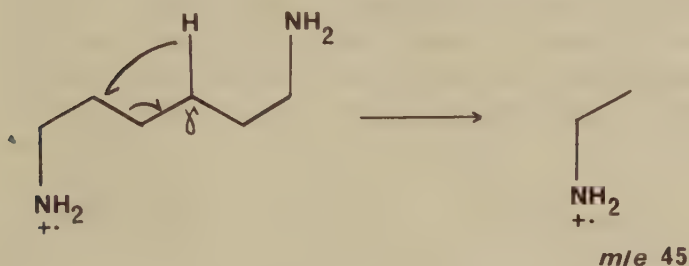


L'abondance relative de l'ion m/e 58 dans les spectres de II et de III, et de m/e 57 dans celui de IV, montre que contrairement à ce qui se passe avec l'ion m/e 59, la réaction de fragmentation n'est pas spécifique. Il y a un échange d'atomes H avant la rupture de la liaison C  $\gamma$  - C  $\gamma'$ . Ces phénomènes d'échange démontrent que l'ion m/e 56 se forme indépendamment de m/e 59.

Un mécanisme similaire à celui conduisant à m/e 56, mais faisant intervenir en plus le transfert d'un troisième atome H sur le fragment ionisé, donne naissance à l'ion m/e 55.

Autres ions du spectre: Parmi tous les ions apparaissant dans la région qui s'étend de m/e 39 à m/e 45, seul le déplacement de ce dernier peut être suivi dans les spectres des composés deutériés. On retrouve cet

ion,  $(C_2H_7N)^+$ , à  $m/e$  57 dans les spectres de II et de III, et à  $m/e$  46 dans celui de IV. Ces déplacements de masse sont en accord avec le mécanisme ci-dessous:



L'ion  $m/e$  30,  $(CH_2=NH_2)^+$ , pic de base du spectre, et qui transporte à lui seul le tiers du courant ionique total, provient du clivage  $\alpha$  bien connu des amines, et sa masse se déplace de façon attendue dans les spectres des composés deutériés.

#### 2.4. Conclusions

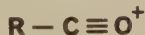
La fragmentation de l'hexanediamine-1,6, tout comme celle des alcanediamines- $\alpha,\omega$ , donne naissance principalement à des ions azotés. De très nombreux phénomènes d'échanges intramoléculaires d'atomes H se produisent lors de ces fragmentations. Comme ces échanges se déroulent selon des degrés différents, on peut en conclure que presque tous les fragments sont issus de l'ion moléculaire par une dégradation directe. En effet, plus la cinétique est lente, plus l'équilibration entre les divers sites de la molécules devient importante. Comme les ions  $(M-NH_3)^+$  sont ceux qui exhibent le degré d'échange le plus élevé, les ions de masse inférieure, qui subissent des échanges moins prononcés, ne peuvent être issus de ce fragment. Par le même raison-

nement, on peut se rendre compte que tous les ions étudiés, à l'exception des deux fragments hydrocarbonés  $m/e$  70 et  $m/e$  69, sont issus de l'ion moléculaire. L'absence même de cet ion démontre qu'il se décompose très vite, donnant naissance principalement à l'ion  $m/e$  30, lequel se forme sans réarrangement, ce qui indique qu'il est cinétiquement avantage par rapport aux réactions concurrentes.

## B. Spectrométrie de masse des n-alcanediols- $\alpha, \omega$

### 1. Généralités sur la fragmentation des alcools et des polyols aliphatiques non substitués

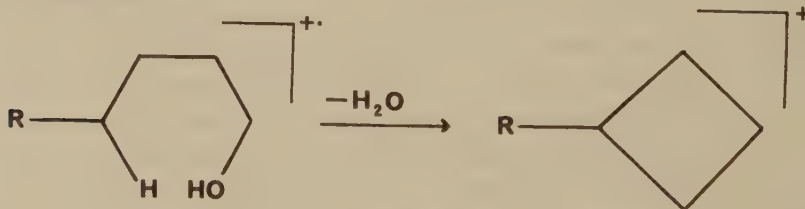
La fragmentation des alcools aliphatiques est bien connue /26, 27/. Comme chez les amines, le processus primaire consiste en l'arrachement d'un électron du doublet libre de l'hétéroatome. L'ion moléculaire résultant est généralement peu abondant et se décompose par rupture  $\alpha$ , pour donner l'ion  $(R_2C=OH)^+$ . Comme l'atome d'oxygène est un moins bon stabilisateur de la charge positive que celui d'azote, les ions hydrocarbonés sont plus nombreux dans les spectres des alcools que dans ceux de leurs homologues aminés. C'est ainsi que chez les alcools à chaîne hydrocarbonée longue, les fragments purement hydrocarbonés prédominent. De plus, à cause de cette moins bonne stabilisation, le fragment issu du clivage  $\alpha$ ,  $(CH_2=OH)^+$  chez les alcools primaires, sera moins abondant que chez les amines correspondantes. Cet ion ne donne le pic de base que dans les spectres des alcools primaires à faible poids moléculaire. Le clivage  $\alpha$  permet également d'éliminer l'atome d'hydrogène situé en  $\alpha$  de l'hydroxyle, ce qui aboutit à la formation d'un ion  $(M-1)^+$ , généralement peu abondant. D'autres déshydrogénations peuvent affecter l'ion moléculaire, avec formation d'ions  $(M-2)^+$  et  $(M-3)^+$ :



En plus de la rupture  $\alpha$ , les alcools primaires subissent aussi des ruptures  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$  etc..., moins prononcées, avec formation des ions de la série  $m/e$  45, 59, 73 etc.... Le clivage  $\delta$  avec formation d'un cycle à 5 atomes est favorisé par rapport aux clivages  $\gamma$  et  $\epsilon$ :

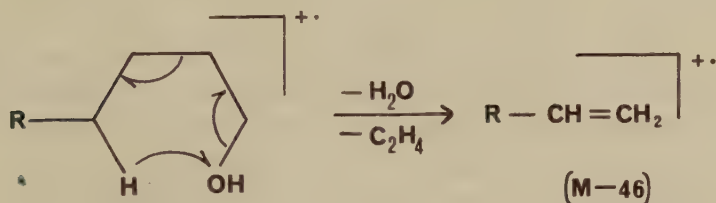


La perte par l'ion moléculaire d'une molécule d'eau est également caractéristique des alcools aliphatiques, et elle se déroule principalement par une élimination 1-4, en passant par un état intermédiaire cyclique à six centres:



On observe néanmoins souvent qu'une partie de la dés-hydratation s'effectue par une élimination 1-2, ce qui est le signe d'une déshydratation d'origine thermique. L'élimination d'eau est fréquemment couplée avec l'expulsion des éléments de l'éthylène, pour donner l'ion  $(M-46)^+$ , caractéristique des alcools aliphatiques satu-

rés possédant plus de trois atomes de carbone dans leur chaîne:



Bien que l'on trouve quelques exemples de spectres de polyols dans les ouvrages classiques traitant de la spectrométrie de masse organique /28,29,30/, peu d'études de fragmentation ont été effectuées. Seuls les glycols /31/, les hexanediols-2,5 substitués /32/ et quelques diols insaturés /33,34/ ont été étudiés de manière exhaustive. Parmi les alcanediols- $\alpha,\omega$ , il n'y a que le butanediol-1,4 /35/ qui ait fait l'objet de recherches.

L'étude des diols vicinaux /31/ a montré que la rupture  $\alpha$  est importante chez ces composés; le pic de base du spectre du 3,4-diméthyle-hexanediol-3,4 /31/ provient d'ailleurs de cette rupture, et quand la molécule est asymétrique, la charge positive reste de préférence sur le fragment le plus lourd. On n'observe pas chez ces composés de réaction de déshydratation à partir de l'ion moléculaire, mais à partir des ions issus du clivage  $\alpha$ .

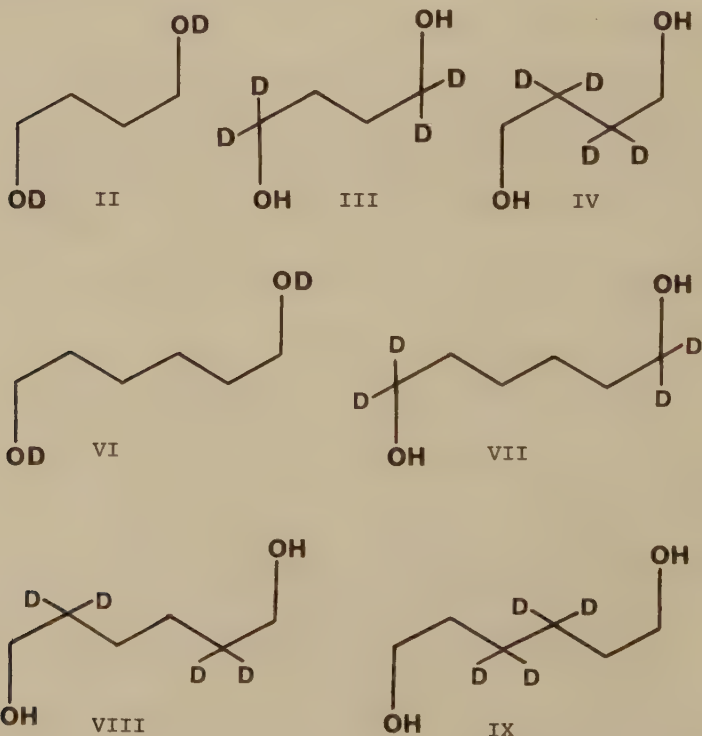
La rupture  $\alpha$  produit des ions abondants aussi chez les diols non vicinaux /28-30,32,35/, mais chez le butanediol-1,4 /35/, le pic de base est néanmoins dû à un ion hydrocarboné, l'ion  $(\text{C}_3\text{H}_6)^+$ . Seules les fragmentations de l'hexanediol-2,5 /32/ et du butanediol-1,4 /35/ ont été étudiées à l'aide de dérivés deutériés. Les

mécanismes de dégradation de cette classe de composés sont donc encore peu connus.

## 2. Etude des alcanediols- $\alpha,\omega$

Nous avons enregistré les spectres de masse des diols aliphatiques ayant de trois à onze atomes de carbone. Les dérivés deutériés II à IV du butanediol-1,4 (I) et VI à IX de l'hexanediol-1,6 (V) représentés ci-dessous nous ont permis de mieux comprendre la fragmentation des diols aliphatiques

### Composés marqués synthétisés



## 2.1. Partie expérimentale

### a) Préparation des composés deutériés

Butanediol-1,4(1,1,4,4-d<sub>4</sub>) (III): Le succinate de méthyle est réduit par LiAlD<sub>4</sub> dans le THF.

Butanediol-1,4(2,2,3,3-d<sub>4</sub>) (IV): Il a été obtenu selon le procédé décrit par Djerassi et collaborateurs /20/.

Butanediol-1,4(0,0-d<sub>2</sub>) (II): L'échange des hydrogènes hydroxyliques a été effectué directement dans la source du spectromètre, ce dernier ayant été longuement équilibré avec D<sub>2</sub>O auparavant.

Hexanediol-1,6(0,0-d<sub>2</sub>) (VI): Même procédure que ci-dessus.

Hexanediols-1,6 deutériés: Tous les dérivés marqués de ce diol ont été obtenus selon la procédure décrite précédemment lors de la synthèse des hexanediamines-1,6 deutériées.

La composition isotopique des produits marqués (tableau 8) a été mesurée de la façon suivante:

- composés III, IV, VII, VIII et IX: mesurée d'après les pics moléculaires des ditosylates correspondants.
- composés II et VI: mesurée d'après les répartitions des ions m/e 31, 32 et 33 dans les spectres des composés marqués.

### b) Enregistrement des spectres

Basse résolution: appareil CH<sub>4</sub>  
source: 150<sup>0</sup>C  
réservoir: 100<sup>0</sup>C pour butanediols-1,4  
introduction directe: 40<sup>0</sup>C pour les  
hexanediols-1,6

| composé | d <sub>0</sub> | d <sub>1</sub> | d <sub>2</sub><br>(%) | d <sub>3</sub> | d <sub>4</sub> |
|---------|----------------|----------------|-----------------------|----------------|----------------|
| II      | 5              | 30             | 65                    |                |                |
| III     |                |                |                       | 1              | 99             |
| IV      |                |                |                       | 1              | 99             |
| VI      | 10             | 35             | 55                    |                |                |
| VII     |                |                |                       | 1              | 99             |
| VIII    |                |                |                       | 14             | 86             |
| IX      |                |                |                       | 10             | 90             |

Tableau 8. Composition isotopique des butanediols-1,4 et hexanediols-1,6 deutériés.

Haute résolution: appareil SM-1B

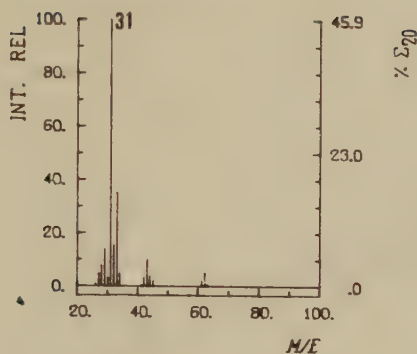
source: 200°C

introduction directe: 30°C pour les  
butanediols-1,4 et 50°C pour les  
hexanediols-1,6

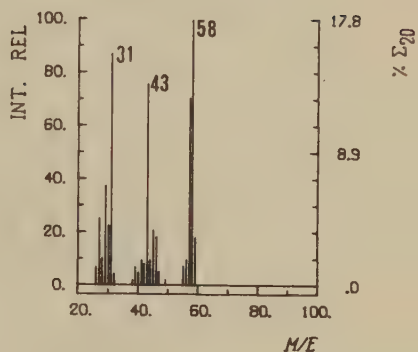
## 2.2. Généralités sur la fragmentation des alcanediols- $\alpha,\omega$

Les spectres de masse à 70 eV des alcanediols HOCH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-CH<sub>2</sub>OH avec n=0 à 9 sont illustrés dans les figures 8 et 9. Si l'on excepte le cas de l'éthylèneglycol, l'absence d'ion moléculaire est caractéristique chez les alcanediols- $\alpha,\omega$ . Les signaux apparaissant aux masses les plus élevées sont dus aux ions de la région (M-H<sub>2</sub>O)<sup>†</sup> dans les spectres des diols ayant de trois

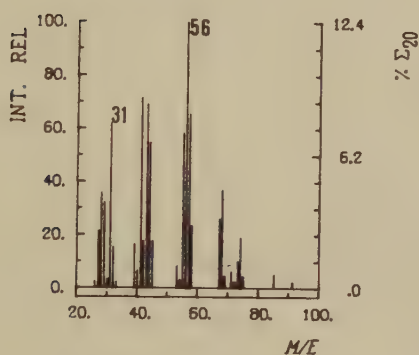
ETHYLENEGLYCOL



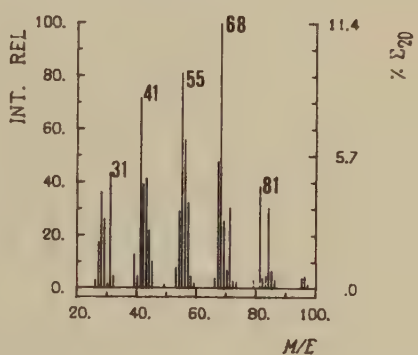
PROPANEDIOL-1,3



PENTANEDIOL-1,5



HEPTANEDIOL-1,7



OCTANEDIOL-1,8

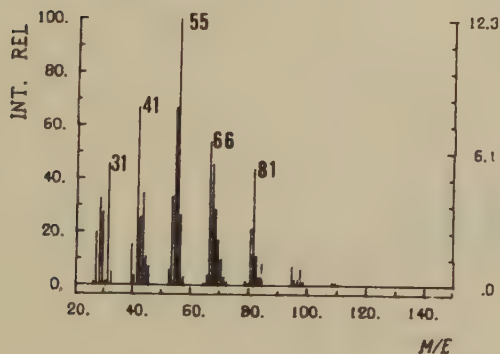
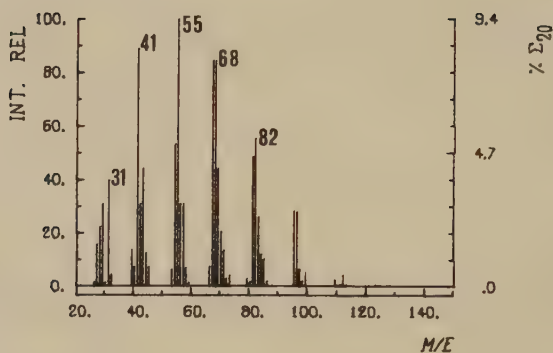
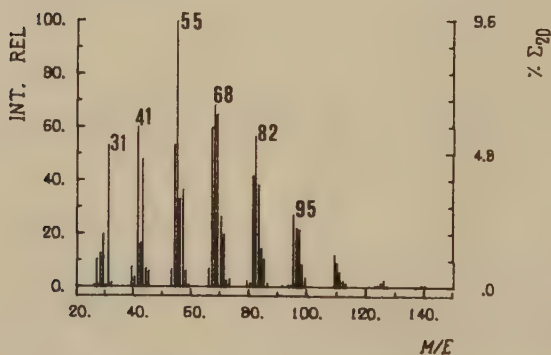


Figure 8. Spectres de masse des alcanediols- $\alpha, \omega$  en  $C_2$ ,  $C_3$ ,  $C_5$ ,  $C_7$  et  $C_8$  (70 eV)

NONANEDIOL-1,9



DECANEDIOL-1,10



UNDECANEDIOL-1,11

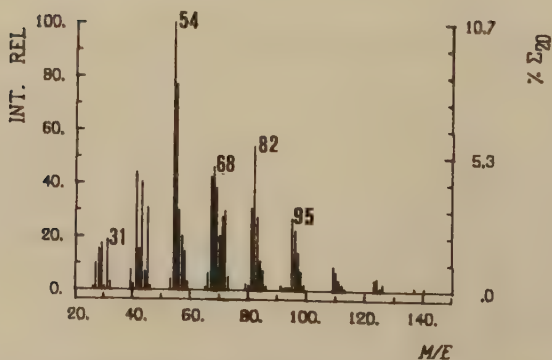


Figure 9. Spectres de masse des alcanediols- $\alpha, \omega$  en  $C_9$ ,  $C_{10}$  et  $C_{11}$

à cinq atomes de carbone, et  $(M-2H_2O)^+$  pour les alcools à chaîne plus longue. L'abondance relative de ces ions de déshydratation décroît avec l'allongement de la chaîne, et ils disparaissent chez les diols ayant plus de dix atomes de carbone comme le montrent les résultats rassemblés dans le tableau 9. On observe parallèlement une même différence de comportement entre les alcanediols- $\alpha, \omega$  à chaîne courte et les autres lors de la perte du premier fragment carboné. Alors que l'on trouve dans les spectres des diols à bas poids moléculaire des ions  $(M-CHOH)^+$  et  $(M-CH_2OH)^+$ , ceux des diols à chaîne longue ne contiennent pas ces ions, mais leurs homologues déshydratés comme on peut le voir d'après le tableau 10.

On peut en quelque sorte séparer les alcanediols- $\alpha, \omega$  en deux classes, la première comprenant l'éthylèneglycol, le propanediol-1,3 et le butanediol-1,4. Les mesures en haute résolution montrent que dans cette classe les fragments oxygénés dominent les ions hydrocarbonés. Par contre, dans la deuxième classe, l'abondance des fragments oxygénés est faible, diminuant d'autant plus que la chaîne hydrocarbonée s'allonge; c'est ainsi qu'à part  $m/e$  31, les ions oxygénés finissent par disparaître totalement, comme c'est le cas chez l'undécane-1,11. Quand la chaîne hydrocarbonée s'allonge, la charge positive peut se répartir entre plusieurs atomes de carbone équivalents, et avec l'augmentation du nombre des carbones, le phénomène de résonance l'emporte sur la stabilisation de la charge positive par l'hétéroatome. Comme le montrent les tableaux 9 et 10, le pentanediol-1,5 est en quelque sorte à la charnière de ces deux groupes, car il exhibe des caractéristiques qui leur sont communes.

| $\text{HO}-(\text{CH}_2)_n-\text{OH}$ | M-OH<br>m/e int.rel. | M-H <sub>2</sub> O<br>m/e int.rel. | M-(H <sub>2</sub> O+H)<br>m/e int.rel. | M-(H <sub>2</sub> O+OH)<br>m/e int.rel. | M-2H <sub>2</sub> O<br>m/e int.rel. | M-(2H <sub>2</sub> O+H)<br>m/e int.rel. |
|---------------------------------------|----------------------|------------------------------------|----------------------------------------|-----------------------------------------|-------------------------------------|-----------------------------------------|
| 2                                     | 45 1,9               | 44 4,1                             | 43 10,5                                |                                         |                                     |                                         |
| 3                                     | 59 18,2              | 58 100                             | 57 74,5                                |                                         |                                     |                                         |
| 4                                     |                      | 72 7,5                             | 71 23,5                                |                                         |                                     |                                         |
| 5                                     |                      | 86 1,8                             | 85 5,5                                 | 69 4,8                                  | 68 35,3                             | 67 26,2                                 |
| 6                                     |                      |                                    |                                        | 83 4                                    | 82 29,5                             | 81 8                                    |
| 7                                     |                      |                                    |                                        | 97 4,1                                  | 96 5                                | 95 1,6                                  |
| 8                                     |                      |                                    |                                        | 111 1,2                                 | 110 2,3                             | 109 1,9                                 |
| 9                                     |                      |                                    |                                        |                                         | 124 0,7                             | 123 0,5                                 |
| 10                                    |                      |                                    |                                        |                                         |                                     |                                         |
| 11                                    |                      |                                    |                                        |                                         |                                     |                                         |

Tableau 9. Intensités des ions de la région (M-H<sub>2</sub>O)<sup>+</sup> et (M-2H<sub>2</sub>O)<sup>+</sup> chez les alcanediols- $\alpha,\omega$  ayant de deux à onze atomes de carbone.

| $\text{HO}-(\text{CH}_2)_n-\text{OH}$<br>n | M-CHOH<br>m/e int. rel. | M-CH <sub>2</sub> OH<br>m/e int. rel. | M-CH <sub>3</sub> OH<br>m/e int. rel. | M-CH <sub>4</sub> O <sub>2</sub><br>m/e int. rel. | M-CH <sub>5</sub> O <sub>2</sub><br>m/e int. rel. | M-CH <sub>6</sub> O <sub>2</sub><br>m/e int. rel. |
|--------------------------------------------|-------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------------------|---------------------------------------------------|---------------------------------------------------|
| 2                                          | 32 15,2                 | 31 100                                |                                       |                                                   |                                                   |                                                   |
| 3                                          | 46 19,1                 | 45 21,8                               | 44 8,2                                |                                                   |                                                   |                                                   |
| 4                                          | 60 4,6                  |                                       |                                       |                                                   |                                                   |                                                   |
| 5                                          | 74 1,8                  | 73 1,1                                |                                       | 56 9,8                                            | 55 5,9                                            |                                                   |
| 6                                          |                         |                                       |                                       | 70 42,5                                           | 69 23                                             | 68 11                                             |
| 7                                          |                         |                                       |                                       | 84 30,6                                           | 83 5                                              | 82 4,4                                            |
| 8                                          |                         |                                       |                                       | 98 8,8                                            | 97 3,1                                            | 96 2,5                                            |
| 9                                          |                         |                                       |                                       | 112 4,3                                           | 111 0,7                                           |                                                   |
| 10                                         |                         |                                       |                                       | 126 2,6                                           | 125 1,8                                           |                                                   |
| 11                                         |                         |                                       |                                       |                                                   |                                                   |                                                   |

Tableau 10. Intensités des ions de la région  $(\text{M}-\text{CH}_2\text{OH})^+$  et  $(\text{M}-\text{CH}_2\text{OH}-\text{H}_2\text{O})^+$  dans les spectres des alcanediols- $\alpha, \omega$  ayant de trois à onze atomes de carbone.

Nous avons alors entrepris une étude portant sur un représentant de chacune de ces deux classes, le butanediol-1,4 pour la première, et l'hexanediol-1,6 pour la seconde.

### 2.3. Détail de la fragmentation du butanediol-1,4

Les spectres de masse du butanediol-1,4 (I) et de ses dérivés deutériés II à IV pris à 70 eV sont représentés sur les figures 10 à 13. Les spectres à 12 eV n'apportant aucune information supplémentaire par rapport aux précédents n'ont par conséquent pas été reproduits ici. La fragmentation du butanediol-1,4 a fait l'objet d'une étude récente par Kuszmann et Horváth /35/ parue au moment où nous avions déjà acquis nos résultats, mais ces auteurs n'ont pas effectué de marquages sur les positions  $\beta, \beta'$ , et n'ont ainsi pas pu déterminer si la fragmentation du butanediol-1,4 se déroule avec ou sans échange des atomes H provenant de ces positions. L'étude du composé IV nous a permis de mettre en évidence des échanges, relativement importants, principalement entre les atomes H  $\beta$  et les atomes H hydroxyliques.

#### BUTANEDIOL-1,4

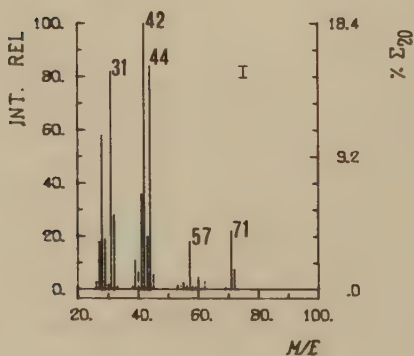


Figure 10. Spectre de masse du butanediol-1,4 (I) à 70 eV

BUTANEDIOL-1,4(0,0-D<sub>2</sub>)

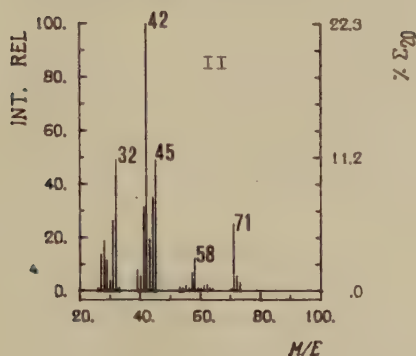


Figure 11. Spectre de masse du butanediol-1,4(0,0-d<sub>2</sub>) (II) à 70 eV

BUTANEDIOL-1,4(1,1,4,4-D<sub>4</sub>)

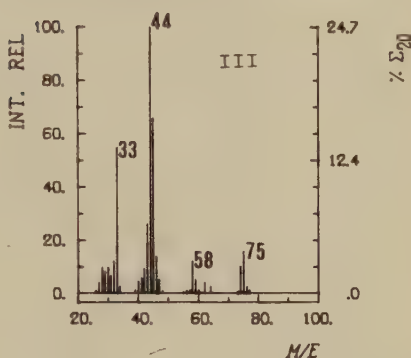


Figure 12. Spectre de masse du butanediol-1,4(1,1,4,4-d<sub>4</sub>) (III) à 70 eV

BUTANEDIOL-1,4(2,2,3,3-D<sub>4</sub>)

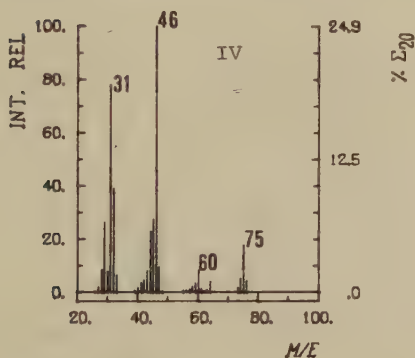
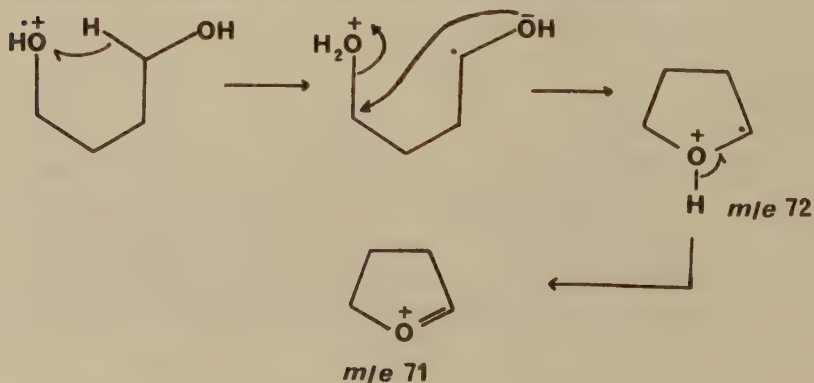


Figure 13. Spectre de masse du butanediol-1,4(2,2,3,3-d<sub>4</sub>) (IV) à 70 eV

Perte d'eau et région avoisinante: L'ion m/e 72 est formé par déshydratation de l'ion moléculaire, alors que m/e 71 est issu de m/e 72 par perte d'un atome H radicalaire. On retrouve ces ions répartis entre m/e 71 et 73 dans le spectre de II, et entre m/e 74 et 76 dans ceux de III et

de IV (tableau 11). La présence de l'ion  $m/e$  73 dans le spectre de II (l'abondance de cet ion est trop forte pour être attribuée au marquage imparfait de ce composé) montre que la déshydratation ne s'effectue pas uniquement avec les atomes H hydroxyliques. Comme l'ion  $m/e$  72 se déplace non seulement à  $m/e$  76 dans le spectre de III, mais également en partie à  $m/e$  75, et que par contre il se déplace de quatre unités de masse dans le spectre de IV, on en déduit qu'il y a toujours expulsion d'un atome H  $\alpha, \alpha'$ , ce qui est un phénomène analogue à celui observé chez le composé diaminé correspondant lors de la perte de  $\text{NH}_3$  /18/. Comme pour la formation de ces deux ions  $m/e$  72 et 71 plusieurs mécanismes sont théoriquement possibles, nous avons eu recours au programme MT CARLO pour déterminer lesquels donnent la meilleure concordance avec les résultats expérimentaux. Nous avons ainsi trouvé un modèle, donné dans le tableau 12, qui reflète assez bien les intensités observées dans les spectres des dérivés deutériés II à IV pour les pertes de  $\text{H}_2\text{O}$  et de  $(\text{H}_2\text{O}+\text{H})$  (tableau 13). Le mécanisme principal implique le transfert d'un atome H  $\alpha, \alpha'$  sur l'hydroxyle ionisé, l'élimination de ce dernier donnant naissance à l'ion  $m/e$  72, dont la structure est probablement cyclique puisque les cycles à cinq membres favorisent la stabilité des ions oxoniums:



| Ions<br>m/e | I    |      | II   |      | III  |      | IV   |      |
|-------------|------|------|------|------|------|------|------|------|
|             | a    | b    | a    | b    | a    | b    | a    | b    |
| 71          | 22,1 | 76,9 | 25,3 | 72,9 |      |      |      |      |
| 72          | 6,6  | 23,1 | 5,9  | 17   |      |      |      |      |
| 73          |      |      | 3,5  | 10,1 |      |      |      |      |
| 74          |      |      |      |      | 10,8 | 37,7 | 7,3  | 23,9 |
| 75          |      |      |      |      | 15,8 | 54,9 | 17,2 | 56,4 |
| 76          |      |      |      |      | 2,1  | 7,2  | 5,9  | 19,7 |

Tableau 11. Répartition des ions m/e 71 à m/e 76 dans les spectres du butanediol-1,4 et de ses dérivés deutériés.

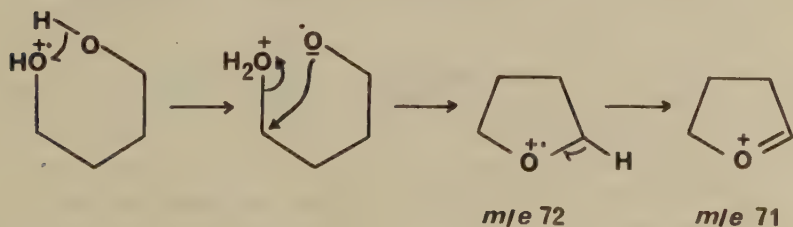
a: Intensité relative (%) par rapport au pic de base

b: %  $\sum (M-18)^+ \rightarrow (M-20)^+$

Calculs effectués en tenant compte du pic isotopique.

L'ion oxonium ainsi formé perd son atome H hydroxylique pour donner l'ion m/e 71.

Le deuxième mécanisme aboutissant à la formation de m/e 72 nécessite le transfert de l'hydrogène hydroxylique du groupe non ionisé sur le site ionisé, l'expulsion de ce dernier conduisant à m/e 71:



| Fragment perdu     | Origine des atomes H  | % $\sum_{(M-18)^+ \rightarrow (M-19)^+}$ | Importance relative |
|--------------------|-----------------------|------------------------------------------|---------------------|
| H <sub>2</sub> O   | O + O                 | 5                                        | 22                  |
|                    | O + C( $\alpha$ )     | 18                                       | 78                  |
|                    |                       | $\sum = 23$                              | $\sum = 100$        |
| H <sub>2</sub> O+H | O + O + C( $\alpha$ ) | 47                                       | 61                  |
|                    | O + O + C( $\beta$ )  | 30                                       | 39                  |
|                    |                       | $\sum = 77$                              | $\sum = 100$        |

Tableau 12. Mécanismes conduisant aux éliminations de H<sub>2</sub>O et (H<sub>2</sub>O+H) chez le butanediol-1,4

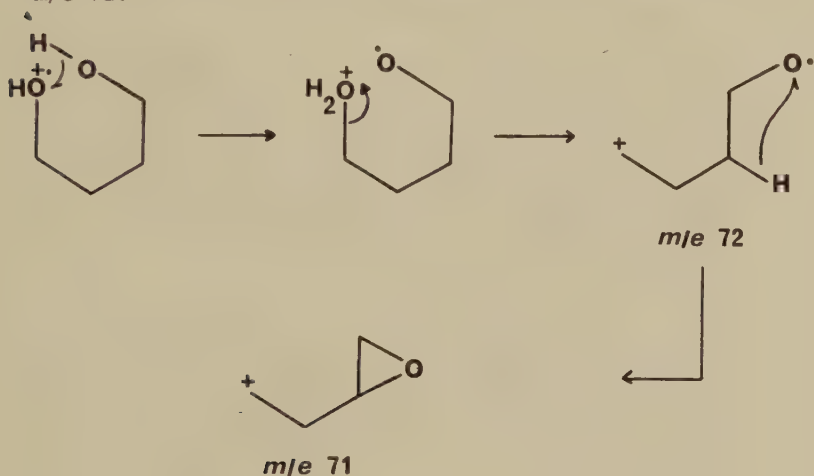
| composé | (M-18) <sup>+</sup> |    |    | (M-19) <sup>+</sup> |    |    | (M-20) <sup>+</sup> |    |    |
|---------|---------------------|----|----|---------------------|----|----|---------------------|----|----|
|         | m/e mes. calc.      |    |    | m/e mes. calc.      |    |    | m/e mes. calc.      |    |    |
| I       | 72                  | 23 | 22 | 71                  | 77 | 78 |                     |    |    |
| III     | 76                  | 7  | 5  | 75                  | 55 | 48 | 74                  | 38 | 47 |
| IV      | 76                  | 20 | 22 | 75                  | 56 | 48 | 74                  | 24 | 30 |

Tableau 13. Perte de H<sub>2</sub>O et de (H<sub>2</sub>O+H) à partir de l'ion moléculaire du butanediol-1,4. Comparaison entre les valeurs mesurées et les valeurs calculées.

Remarque: Nous avons effectué tous les calculs en ne prenant que les valeurs provenant des spectres dont la composition isotopique est connue avec précision.

Cette fois, c'est la perte d'un atome H  $\alpha, \alpha'$  qui conduit à l'ion m/e 71.

D'après le tableau 12, on constate que pour la formation de m/e 71, l'atome H expulsé en plus des deux hydrogènes hydroxyliques provient de la position  $\beta, \beta'$ . On peut envisager un mécanisme semblable à celui décrit précédemment, mais conduisant à un ion m/e 72 non cyclique, lequel peut perdre un atome H  $\beta$  pour donner l'ion m/e 71:



Les résultats rassemblés dans le tableau 12 montrent que le mécanisme qui conduit à l'expulsion d'un atome H hydroxylique et d'un atome H  $\alpha, \alpha'$ , et qui fait intervenir un état de transition à six centres, est favorisé par rapport aux autres.

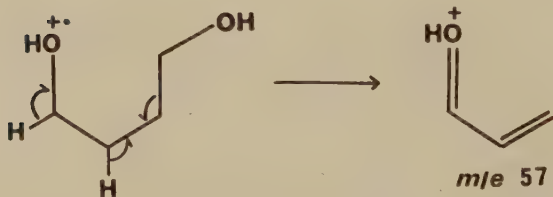
Formation des ions m/e 62, 60 et 57: Les mesures prises en haute résolution établissent que le signal à m/e 57 provient uniquement de l'ion  $(\text{C}_3\text{H}_5\text{O})^+$ . On le retrouve à m/e 58 dans le spectre de II, à m/e 58

(68%) et 59(32%) dans celui de III, alors qu'il apparaît à  $m/e$  59(30%) et 60(70%) dans celui de IV. Comme il perd toujours deux atomes H  $\alpha, \alpha'$  et un atome H hydroxylique, on peut en déduire qu'il s'agit d'un clivage  $\alpha$  avec expulsion du fragment  $\text{CH}_2\text{OH}$ , expulsion accompagnée par celle de deux hydrogènes provenant du fragment ionisé. Les déplacements de masse observés dans les spectres de III et de IV permettent de déduire les deux mécanismes suivants:

(a) perte de  $\text{CH}_2\text{OH} + 1 \text{ H } \alpha + 1 \text{ H } \beta$  : 70%

(b) perte de  $\text{CH}_2\text{OH} + 2 \text{ H } \beta$  : 30%

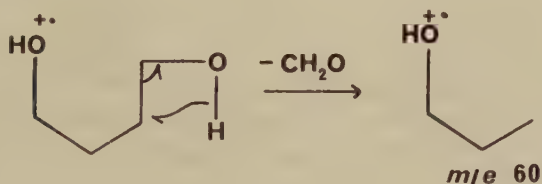
Le mécanisme (a) correspond à un clivage  $\gamma$  avec transfert d'un atome H  $\alpha$  et d'un atome H  $\beta$  du fragment ionisé sur le fragment neutre expulsé, conduisant à la formation d'un ion doublement insaturé:



Le mécanisme (b), qui fait intervenir deux atomes H  $\beta, \beta'$  ne peut se concevoir que si l'on admet un échange intramoléculaire entre les sites  $\alpha$  et  $\beta$  avant la rupture conduisant à  $m/e$  57, car la perte de deux atomes H  $\beta$  sans échange conduit à un ion difficilement stabilisable. Ce second mécanisme avec échange contribue pour 30% à la formation de  $m/e$  57, ce qui montre que le processus par lequel il est formé est relativement

lent. Ce phénomène d'échange n'a pas été mis en évidence par Horváth et Kuszmann à cause du marquage insuffisant de leur produit et de la faible intensité des ions de cette région.

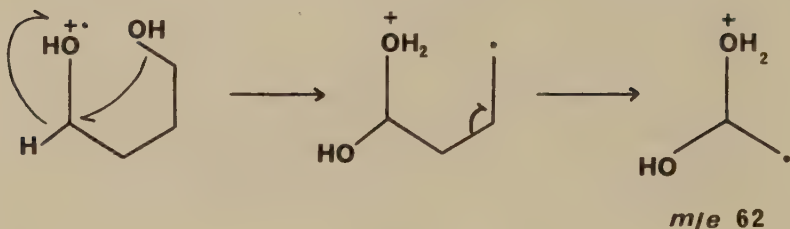
L'ion  $m/e$  60 est issu de l'ion moléculaire par perte de formaldéhyde; le déplacement de sa masse à  $m/e$  62 dans le spectre de III et à  $m/e$  64 dans celui de IV est en accord avec le mécanisme illustré ci-dessous:



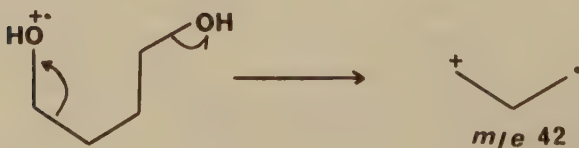
Ce mécanisme est confirmé par la présence d'un signal important à  $m/e$  62 dans le spectre de II, ce qui indique que les deux atomes D hydroxyliques sont retenus sur le fragment ionisé. L'étude du composé marqué en  $\beta$  montre néanmoins que  $m/e$  60 ne se déplace que partiellement à  $m/e$  64; environ 35% de l'ion  $m/e$  60 se retrouve à  $m/e$  63. Par contre, le déplacement de cet ion est total dans le spectre du composé marqué en  $\alpha, \alpha'$ , ce qui signifie qu'un échange entre un atome H hydroxylique et un atome H  $\beta$  se produit avant la fragmentation.

La haute résolution montre que l'ion  $m/e$  62 conserve les deux atomes d'oxygène, sa formule brute étant  $(\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2)^+$ . Il se produit ainsi la migration d'un groupe hydroxyle sur le fragment ionisé, que l'on peut représenter par le mécanisme suivant, comme l'indique le déplacement de cet ion à  $m/e$  64 dans les

spectres de III et de IV:



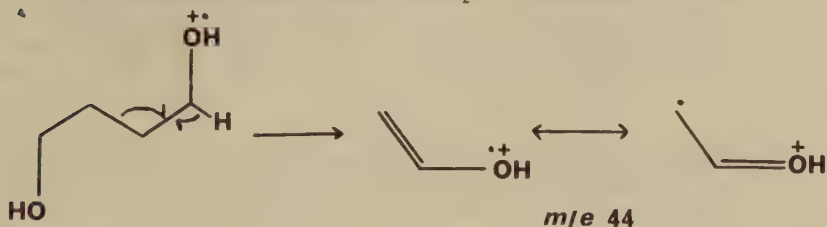
Autres ions du spectre: L'ion hydrocarboné  $(C_3H_6)^+$ , pic de base du spectre, se déplace faiblement à *m/e* 43 dans le spectre de II, et totalement à *m/e* 44 dans celui de III. Dans celui de IV, les trois quarts se retrouvent à *m/e* 46 et le reste à *m/e* 45. Le mécanisme de fragmentation est donc un clivage  $\alpha$  accompagné de l'expulsion du groupe hydroxyle se trouvant sur l'autre côté de la molécule:



Dans un quart des cas, cette fragmentation est précédée d'un échange entre les atomes H  $\beta, \beta'$  et celui d'un des groupes hydroxyles.

Des mesures faites en haute résolution montrent que dans la fragmentation de IV, aussi bien l'ion

m/e 45 que l'ion m/e 46 sont formés en parties égales d'ions hydrocarbonés et oxygénés, ces derniers provenant du déplacement de l'ion m/e 44. On retrouve cet ion,  $(C_2H_4O)^+$ , pour 20% à m/e 45 et pour le reste à m/e 46 dans le spectre de IV, alors que dans le composé marqué en  $\alpha, \alpha'$ , il se déplace quantitativement à m/e 45. Cet ion est donc issu d'un clivage  $\beta$  avec expulsion d'un atome H  $\alpha$ , ce qui crée une insaturation, l'ion résultant étant stabilisé par résonance:



Cette fragmentation est précédée dans 20% des cas par un échange entre les atomes H  $\beta, \beta'$  et les atomes H hydroxyliques, comme on l'a aussi constaté avec m/e 42. Ceci est confirmé par le fait que m/e 44 ne se déplace pas quantitativement dans le spectre de II.

Les déplacements de masse de m/e 31 indiquent qu'aucun échange ne précède la rupture  $\alpha$  classique des alcools.

#### 2.4. Détail de la fragmentation de l'hexanediol-1,6

Les spectres de masse de l'hexanediol-1,6 (V) et de ses dérivés deutériés VI à IX, enregistrés à 70 eV, sont représentés sur les figures 14 à 18. Les spectres de masse pris à 12 eV n'apportant pas d'information complémentaire ne sont pas discutés.

HEXANEDIOL-1,6

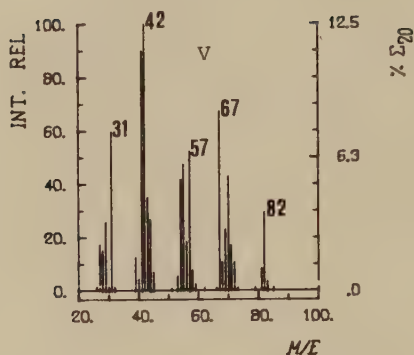


Figure 14. Spectre de masse de l'hexanediol-1,6 (V) à 70 eV

HEXANEDIOL-1,6(0,0-D<sub>2</sub>)

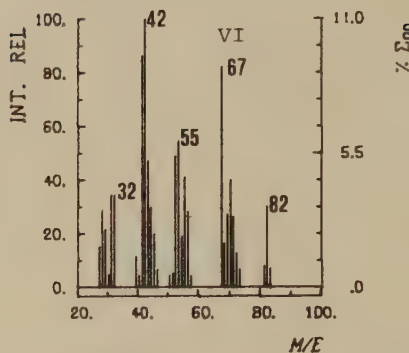


Figure 15. Spectre de masse de l'hexanediol-1,6(0,0-D<sub>2</sub>) (VI) à 70 eV

HEXANEDIOL-1,6(1,1,6,6-D<sub>4</sub>)

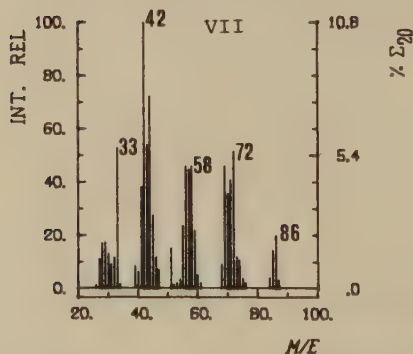


Figure 16. Spectre de masse de l'hexanediol-1,6(1,1,6,6-d<sub>4</sub>) (VII) à 70 eV

HEXANEDIOL-1,6(2,2,5,5-D<sub>4</sub>)

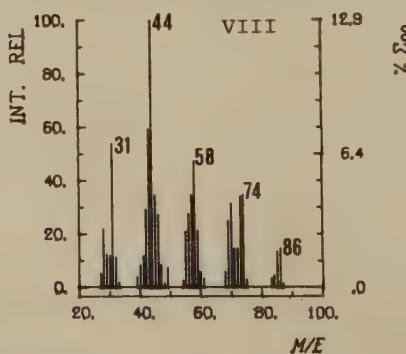


Figure 17. Spectre de masse de l'hexanediol-1,6(2,2,5,5-d<sub>4</sub>) (VIII) à 70 eV

HEXANEDIOL-1,6(3,3,4,4-D<sub>4</sub>)

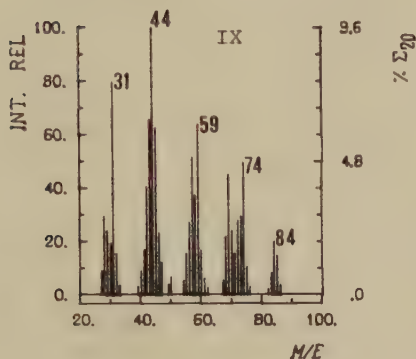
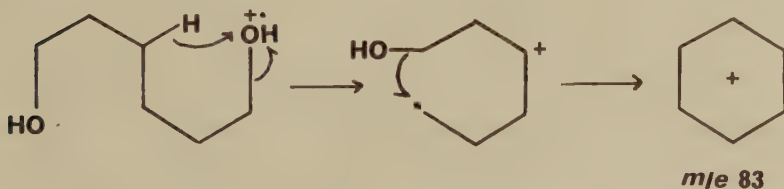


Figure 18. Spectre de masse de l'hexanediol-1,6(3,3,4,4-d<sub>4</sub>) (IX) à 70 eV

Perte de deux molécules d'eau et région avoisinante:

Les ions  $m/e$  83, 82 et 81 correspondent respectivement aux pertes de  $(H_2O+OH)$ , de  $(2H_2O)$  et de  $(2H_2O+H)$  à partir de l'ion moléculaire. La répartition de ces ions dans les produits marqués est donnée dans le tableau 14. C'est ainsi que l'ion  $m/e$  83, qui représente les 9% du courant ionique formé par les trois ions qui nous intéressent, se déplace à  $m/e$  87 dans les spectres de VII et de VIII, alors qu'on le retrouve à  $m/e$  86 dans celui de IX; malgré le marquage imparfait de VI, on constate qu'il reste à  $m/e$  83 dans le spectre de ce dernier. Ceci signifie qu'il y a rétention totale des atomes D chez les dérivés marqués en  $\alpha, \alpha'$  et  $\beta, \beta'$ , alors que le composé marqué en  $\gamma, \gamma'$  en perd un. Ces déplacements de masse sont en accord avec le mécanisme décrit ci-dessous:



| Ions<br>m/e | V    |      | VI   |      | VII  |      | VIII |      | IX   |      |
|-------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
|             | a    | b    | a    | b    | a    | b    | a    | b    | a    | b    |
| 81          | 8,5  | 20,4 | 8,1  | 17,9 |      |      |      |      |      |      |
| 82          | 29,4 | 70,7 | 29,9 | 66,1 |      |      |      |      |      |      |
| 83          | 3,7  | 8,9  | 7,2  | 15,9 |      |      | 3,5  | 9,1  | 8,5  | 17,7 |
| 84          |      |      |      |      | 4    | 9,6  | 4,6  | 11,9 | 20,3 | 42,6 |
| 85          |      |      |      |      | 14,4 | 34,8 | 13,3 | 34,5 | 14,8 | 31,5 |
| 86          |      |      |      |      | 19,7 | 47,7 | 14,6 | 37,6 | 3,9  | 8,2  |
| 87          |      |      |      |      | 3,2  | 7,9  | 2,6  | 6,9  |      |      |

Tableau 14. Répartition des ions  $M-(H_2O+OH)$ ,  $M-2H_2O$  et  $M-(2H_2O+H)$  dans les spectres de l'hexanediol-1,6 et de ses dérivés deutériés.

a: Intensité relative (%) par rapport au pic de base

b:  $\% \sum (M-36)^+ \rightarrow (M-39)^+$



| Fragment perdu | Origine des atomes H                          | % $\sum_{(M-36)}^+ \rightarrow (M-37)^+$ | Importance relative |
|----------------|-----------------------------------------------|------------------------------------------|---------------------|
| $2H_2O$        | $2 \times O + C(\gamma) + C(\gamma)$          | 31                                       | 42                  |
|                | $2 \times O + C(\gamma) + C(\alpha)$          | 19,5                                     | 26                  |
|                | $2 \times O + C(\gamma) + C(\beta)$           | 23,8                                     | 32                  |
|                |                                               | $\sum = 74,1$                            | $\sum = 100$        |
| $2H_2O + H$    | $2 \times O + 2 \times C(\gamma) + C(\alpha)$ | 10,3                                     | 40                  |
|                | $2 \times O + 2 \times C(\gamma) + C(\beta)$  | 8,9                                      | 34                  |
|                | $2 \times O + 2 \times C(\beta) + C(\gamma)$  | 6,7                                      | 26                  |
|                |                                               | $\sum = 25,9$                            | $\sum = 100$        |

Tableau 15. Mécanismes conduisant aux éliminations de  $2H_2O$  et de  $(2H_2O+H)$  dans le cas de l'hexanediol-1,6.

Le fait que l'élimination des deux atomes H hydroxyliques et d'un atome H  $\gamma, \gamma'$  soit spécifique, comme lors de la formation de m/e 83, semble indiquer que la formation de m/e 82 est parallèle à celle de ce dernier. Le mécanisme effectif pourrait être celui décrit par le schéma précédent, avec réarrangement de l'ion radicalaire intermédiaire formé qui se décompose pour donner soit m/e 83 par expulsion d'un hydroxyle, soit m/e 82 par perte d'une molécule d'eau, avec participation apparente de tous les sites de la molécule.

Bien qu'aucun pic métastable ne vienne le confirmer, m/e 81 provient sans doute de m/e 82. En effet, cet ion qui représente le 20% du courant ionique formé par les ions m/e 81, 82 et 83, ne subit pas de déplacement de masse dans le spectre de VI, alors qu'il se retrouve

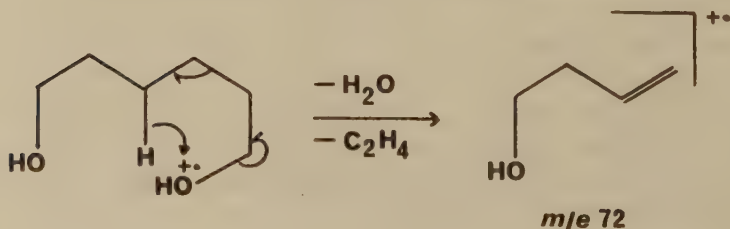
| composé | M-36 |           | M-37 |           | M-38 |           | M-39    |       |
|---------|------|-----------|------|-----------|------|-----------|---------|-------|
|         | m/e  | calc.     | m/e  | calc.     | m/e  | calc.     | m/e     | calc. |
| V       | 82   | 77,6 74,3 | 81   | 22,4 25,7 |      |           |         |       |
| VII     | 86   | 51,1 54,8 | 85   | 38 35     | 84   | 10,9 10,2 |         |       |
| VIII    | 86   | 39,8 49,3 | 85   | 37,6 34,5 | 84   | 12,9 9,6  | 9,7 6,8 |       |
| IX      |      |           | 85   | 33,7 43,3 | 84   | 46,7 37,7 | 19,6 19 |       |

Tableau 16. Perte de  $2H_2O$  et de  $(2H_2O+H)$  à partir de l'ion moléculaire de l'hexanediol-1,6. Comparaison entre les valeurs mesurées et les valeurs calculées.

pour une moitié à m/e 84 et pour l'autre à m/e 85 dans le spectre de VII. Dans celui de VIII, le 55% de m/e 81 se déplace à m/e 84 et le reste à m/e 83, alors qu'on le retrouve pour plus de 80% à m/e 83 dans le spectre de IX. Il en résulte que les trois types d'éliminations représentés dans le tableau 15 interviennent.

Région des ions m/e 72 à m/e 67: Les mesures prises en haute résolution montrent que m/e 71 et 72 sont les deux seuls ions oxygénés du groupe allant de m/e 67 à m/e 72. Ce dernier a pour formule brute  $(C_4H_8O)^+$ . Les déplacements de masse qu'il subit l'amènent à m/e 73 et 74 dans le spectre de VI, à m/e 74 et 75 dans ceux de VII et IX, et à m/e 73, 74 et 75 dans celui de VIII. La répartition observée chez les dérivés VI à IX démontre l'existence d'une forte équilibration des atomes H de la molécule avant la fragmentation, mais les pics à m/e 73 dans le spectre de VI, à m/e 74 dans ceux de VII et de VIII, et à m/e 75 dans celui de IX sont plus importants que ne le prévoit une équilibration complète, et doivent provenir d'une fragmentation spécifique en  $\beta$ , avec élimination sélective d'un atome H  $\gamma, \gamma'$ . Le programme MT CARLO nous a permis de calculer les contributions des mécanismes (a) et (b) à la formation de m/e 72:

- (a) formation après équilibration entre les atomes H: 45%
- (b) élimination d'eau et d'éthylène conduisant à l'ion  $(C_4H_8O)^+$  selon le mécanisme classique des alcools monofonctionnels, décrit sur le schéma suivant: 55%



On peut suivre à l'aide de la haute résolution le déplacement de masse de l'ion hydrocarboné  $(C_5H_{10})^+$ ; il passe pour un tiers à m/e 71 dans le spectre de VI, totalement à m/e 72 dans le spectre de VII, à m/e 73 (25%) et 74 (75%) dans celui de VIII comme de IX. Il y a donc toujours élimination de deux atomes H  $\alpha, \alpha'$ , et les mécanismes possibles quant aux éliminations des autres atomes H sont:

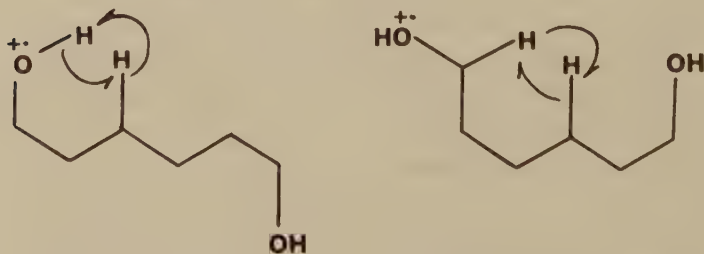
- (a) 1 atome H  $\gamma, \gamma'$  et 1 atome H hydroxylique : 17%
- (b) 1 atome H  $\beta, \beta'$  et 1 atome H hydroxylique : 17%
- (c) 2 atomes H hydroxyliques : 66%

La présence d'un métastable à  $m^*=45,5$  indique que m/e 70 a l'ion moléculaire comme précurseur. Le mécanisme principal (c) est un clivage  $\alpha$  de l'ion moléculaire qui se produit simultanément à la perte du groupe OH<sup>•</sup> opposé, ou l'expulsion d'un fragment  $CH_2(OH)_2$  après transfert d'un hydroxyle sur le carbone  $\alpha$ . Ceci correspond à ce qui a été vu pour la formation de m/e 42 à partir du butanediol-1,4. Les éliminations (a) et (b) montrent qu'ici aussi, comme chez le butanediol-1,4, cette fragmentation est précédée dans un tiers des cas par un échange intramoléculaire entre les atomes H  $\beta, \beta'$  et H  $\gamma, \gamma'$  et les atomes H hydroxyliques.

Le déplacement de l'ion hydrocarboné m/e 67,  $(C_5H_7)^+$ , est difficile à suivre dans les spectres des composés marqués. Néanmoins, la présence d'un métastable à  $m^*=54,7$  lui attribue m/e 82 comme précurseur.

Autres ions du spectre: Le pic de base apparaît à m/e 42, tout comme chez le butanediol-1,4, et il s'agit du même ion hydrocarboné  $(C_3H_6)^+$ . On peut suivre son déplacement dans les substances marquées en tenant compte du

déplacement parallèle des ions voisins. C'est ainsi qu'on le retrouve en faible partie à  $m/e$  43 dans le spectre de VI, totalement à  $m/e$  44 dans celui de VIII, et pour un tiers à  $m/e$  43 dans celui de VII, alors que dans le spectre de IX on en trouve deux tiers à  $m/e$  45 et un tiers à  $m/e$  46. La perte de  $\text{CH}_2\text{OH}$  d'un côté de la molécule et de  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  de l'autre, sans réarrangement préalable, ne peut expliquer à elle seule les déplacements de masse observés. Elle est notamment incompatible avec les déplacements à  $m/e$  45 dans le spectre de IX et à  $m/e$  43 dans ceux de VI et de VII. Si environ 30% des ions  $(\text{C}_3\text{H}_6)^+$  sont formés sans réarrangement, on doit admettre un échange entre les positions  $\alpha$  et  $\gamma$  pour un tiers des ions, et entre les atomes H hydroxyliques et la position  $\gamma$  pour le dernier tiers. La participation des atomes H  $\gamma, \gamma'$  à ces échanges est probablement favorisée par un état de transition à six centres:



Comme dans le cas du butanediol-1,4, le fragment  $m/e$  31  $(\text{CH}_2\text{OH})^+$  se forme sans réarrangement.

## 2.5. Conclusions

Les alcanediols- $\alpha, \omega$  subissent relativement peu d'échanges intramoléculaires d'hydrogènes, comparé à ce qui a été observé chez les homologues diaminés. La perte d'eau chez le butanediol-1,4 fait essentiellement intervenir des mécanismes spécifiques; les quelques phénomènes d'échange que nous avons mis en évidence sont toujours secondaires comparés aux mécanismes sans réarrangement. Ces phénomènes d'échange sont plus fréquents chez l'hexanediol-1,6, mais restent néanmoins faibles quand on les compare à ce qui se passe chez l'analogue diaminé, où la formation des ions  $(M-NH_2)^+$  et  $(M-NH_3)^+$  par exemple est précédée d'une équilibration totale des atomes H de la chaîne. Il ressort de cette étude que la facilité d'échange semble croître avec l'allongement de la chaîne, ce qui est similaire au comportement des alcanediamines- $\alpha, \omega$ . L'état de transition cyclique à six membres est nettement favorisé lors de ces migrations d'hydrogènes.

La haute résolution montre de plus que les réarrangements affectent d'avantage les ions oxygénés que les autres. La formation des premiers doit par conséquent se dérouler suivant une cinétique plus lente que celle des ions hydrocarbonés, si l'on excepte le clivage  $\alpha$  conduisant à l'ion  $(CH_2=OH)^+$ . Le fait que le nombre d'ions qui contiennent l'hétéroatome soit plus petit chez les composés oxygénés que chez leurs homologues diaminés /18,36/ est en accord avec une meilleure stabilisation de la charge positive sur l'atome d'azote. Cette stabilisation moins effective par l'oxygène se traduit par des clivages relativement rapides qui expliquent la diminution des phénomènes d'échange.

### 3. Ionisation chimique des alcanediols- $\alpha,\omega$

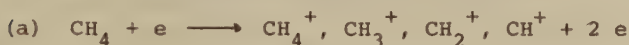
La fragmentation après ionisation chimique de composés bifonctionnels, notamment d'alcanediamines /37-40/ et d'alcanediols /22,23,41/, a déjà fait l'objet d'études, particulièrement en ce qui concerne la structure des ions  $(M+1)^+$ . Nous avons pour notre part effectué l'étude des alcanediols- $\alpha,\omega$ , en nous attachant principalement aux ions de déshydratation. Nous pouvons ainsi comparer les résultats en ionisation chimique avec ceux obtenus après impact électronique, notamment en ce qui concerne la spécificité des atomes H mis en jeu dans la réaction d'élimination de  $H_2O$ .

#### 3.1. Rappel théorique et bibliographique

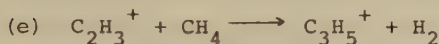
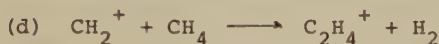
a) Ionisation chimique: La technique d'ionisation chimique est abondamment décrite dans la littérature /42-44/. Elle connaît un développement rapide grâce à son utilisation dans la technique de chromatographie gazeuse associée à la spectrométrie de masse (GC/MS). Le principe de l'ionisation chimique consiste à introduire un gaz réactif (méthane, isobutane, ammoniac) dans la chambre d'ionisation d'un spectromètre de masse à une pression relativement élevée ( $\sim 1$  torr). Après ionisation primaire du gaz réactif par le faisceau d'électrons d'énergie de 70 eV, il se forme des ions positifs secondaires par réaction des ions primaires avec le gaz réactif. On introduit alors la substance devant être analysée sous forme gazeuse, à une pression inférieure ( $\sim 10^{-3}$  torr), et les ions stables du gaz réactif vont réagir avec la substance introduite, donnant un spectre d'ions caractéristiques.

Ces spectres sont évidemment différents de ceux obtenus par impact électronique; généralement, l'abondance relative des ions fragments est beaucoup plus petite, et l'on observe des ions  $(M+1)^+$  intenses, ce qui est fort utile pour l'analyse de composés dont le spectre par impact électronique n'exhibe pas d'ion moléculaire.

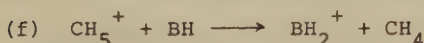
Si l'on prend le méthane comme gaz réactif, on obtient l'ionisation primaire suivante:



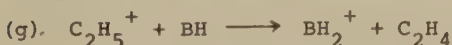
Tous ces ions primaires réagissent rapidement avec le méthane lui-même, les réactions principales étant:



Les ions secondaires  $CH_5^+$  et  $C_2H_5^+$  représentent à eux seuls environ 90% de l'ionisation totale, et  $C_3H_5^+$  environ le 5%. Ce sont donc les réactions de la substance analysée avec  $CH_5^+$  et  $C_2H_5^+$  qui sont les plus importantes. Field et Munson /45,46/ ont montré que ces deux derniers réagissent principalement par des réactions de transfert de protons ou d'hydrures:



où  $A_i$  et  $B_i$  sont des fragments





$CH_5^+$  est un acide de Broensted fort, et des réactions de transfert de protons ont lieu en présence de bases plus fortes que  $CH_4$ . La réaction (f') se produit seulement quand la réaction (f) est suffisamment exothermique.  $C_2H_5^+$  est un acide de Broensted plus faible que  $CH_5^+$ , mais des réactions de transfert de protons de  $C_2H_5^+$  vers des bases fortes peuvent se produire (réaction (g)). Il peut également se produire des transferts d'hydrures,  $C_2H_5^+$  réagissant cette fois-ci comme un acide de Lewis (réaction (g')).

b) Ionisation chimique des alcools: Les spectres des alcanols saturés ont été étudiés par Field /47/ avec l'isobutane comme gaz réactif. Les ions les plus importants sont  $(M-17)^+$ ,  $(M-1)^+$ ,  $(M+39)^+$ ,  $(M+57)^+$  et  $(2M+1)^+$ . Pour la formation des ions  $(M-1)^+$ , on a émis l'hypothèse que l'abstraction d'hydrure se fait préférentiellement sur le carbone  $\alpha$  parce que ces ions ne se forment pas chez les alcanols tertiaires; l'absence de deutération n'a cependant pas permis de confirmer cette hypothèse. L'étude de cet ion  $(M-H)^+$  entreprise sur le 1-décanol et son dérivé deutérié en  $\alpha$ , ainsi que sur le décanediol-1,10 et son dérivé marqué en  $\alpha$  et  $\alpha'$  /22/, a montré que tel n'est pas le cas, l'atome H provenant aléatoirement de n'importe quelle position de la chaîne.

Un des ions les plus étudiés chez les composés bifonctionnels est l'ion  $(M+H)^+$ . On lui a attribué une structure cyclique, même chez les alcanediols à longue chaîne /22/, d'après les calculs énergétiques et en analogie avec la formation des ions  $(2M+1)^+$  chez les alcools aliphatiques monofonctionnels /23/.

L'absence d'études portant sur la déshydratation des alcanediols- $\alpha,\omega$  soumis à l'ionisation chimique nous a incité à effectuer ce travail.

### 3.2. Partie expérimentale

Les spectres de masse ont été enregistrés à 70 eV en GC/MS.

Appareillage: Finnigan 4021

• Température source: 230°C  
colonne: capillaire, OV1, 50m, diamètre interne de 0,3 mm  
débit Helium: 0,6 ml/min  
pression: 0,28 torr

Les diols ont été injectés après avoir été dissous dans le méthanol ( $\sim 5\mu\text{g/ml}$ ).

Gaz réactifs: méthane, isobutane.

### 3.3. Etude des alcanediols- $\alpha,\omega$ par ionisation chimique

#### 3.3.1. Fragmentation des alcanediols- $\alpha,\omega$

Nous avons étudié les alcanediols- $\alpha,\omega$  contenant de 4 à 10 atomes de carbone, à l'exception du pentanediol-1,5. Nous nous sommes limités à l'étude de la région comprise entre l'ion moléculaire et les ions issus de la double déshydratation de ce dernier.

a) Ionisation chimique par le méthane: L'intensité de l'ion  $(M+1)^+$  est relativement faible dans tous les spectres des alcanediols- $\alpha,\omega$  étudiés. Le pic de base est dû à la perte d'une molécule d'eau à partir de  $(M+1)^+$  chez le butanediol-1,4, et de deux molécules d'eau chez l'hexanediol-1,6 et l'heptanediol-1,7. Chez les homologues supérieurs, le pic de base est issu de fragmentations ultérieures. Les intensités des ions de

la région  $(M+H)^+$  à la région  $(MH-40)^+$  sont représentés dans le tableau 17; ces intensités sont normalisées par rapport au pic de base du spectre, que ce dernier appartienne ou non à la région que nous étudions.

On trouve chez tous les alcanediols- $\alpha, \omega$  étudiés un ion  $(M+1-H_2O)^+$ , qui est le pic de base du spectre du butanediol-1,4; son importance relative décroît avec l'allongement de la chaîne chez les autres diols. Un autre fragment important est l'ion  $(M+1-2H_2O)^+$ , qui est un des plus abondants dans la région qui nous intéresse dans les spectres des homologues supérieurs. Il est plus abondant que l'ion de simple déshydratation jusqu'au nonanediol-1,9, mais la différence entre ces deux fragments diminue avec l'allongement de la chaîne; c'est ainsi que chez le décanediol-1,10 le rapport s'inverse, l'ion  $(M+1-H_2O)^+$  étant le plus abondant.

La déshydrogénation de l'ion moléculaire apparaît seulement dans le spectre du composé en  $C_{10}$ ; l'abondance relative de cet ion est d'ailleurs très faible.

b) Ionisation chimique par l'isobutane: Le comportement des alcanediols- $\alpha, \omega$  varie lorsque l'on emploie l'isobutane comme agent ionisant. On n'observe des pics  $(MH)^+$ , importants d'ailleurs, que chez les deux composés les plus légers, alors que chez les autres, cet ion disparaît au profit de  $(M-H)^+$ . Ce dernier est l'ion le plus abondant que nous étudions (tableau 18). Parallèlement, l'ion  $(MH-H_2O)^+$  ne se trouve que chez les deux diols à chaîne courte, car chez les autres c'est l'ion  $(M-H-H_2O)^+$  qui apparaît. Le même phénomène se produit avec l'ion de double déshydratation. Comme dans le cas de l'ionisation par le méthane, ce dernier voit son importance relative décroître avec l'allon-

| HO-(CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> -OH<br>ions | n=4<br>m/e int.rel. | n=6<br>m/e int.rel. | n=7<br>m/e int.rel. | n=8<br>m/e int.rel. | n=9<br>m/e int.rel. | n=10<br>m/e int.rel. |
|------------------------------------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|----------------------|
| M+1                                            | 91 4,1              | 119 4,9             | 133 6,4             | 147 4,1             | 161 4,1             | 175 5                |
| M+1-H <sub>2</sub> O                           | 73 100              | 101 12,3            | 115 8,8             | 129 5,3             | 143 4,4             | 157 5,3              |
| M-H <sub>2</sub> O                             |                     |                     | 114 6,1             |                     |                     |                      |
| M-1-H <sub>2</sub> O                           |                     | 99 4,1              | 113 2,4             | 127 3,2             | 141 2,4             | 155 1,8              |
| M+1-2H <sub>2</sub> O                          |                     | 83 100              | 97 100              | 111 33,3            | 125 7,9             | 139 2,1              |
| M+1-2H <sub>2</sub> O-H                        |                     | 82 2,4              | 96 2                | 110 1,2             |                     |                      |
| M+1-2H <sub>2</sub> O-2H                       |                     | 81 7                | 95 9,9              | 109 7,6             | 123 4,1             | 137 2,9              |

Tableau 17. Spectres d'ionisation chimique des alcanediols- $\alpha, \omega$  avec CH<sub>4</sub> comme gaz réactif

Remarque: Dans le cas du butanediol-1,4, l'ion (M+1-2H<sub>2</sub>O)<sup>+</sup> n'est pas reporté sur le tableau, car ce fragment ressort à une masse trop basse dans le spectre pour être distingué du bruit de fond dû au gaz réactif

| $\text{HO}-(\text{CH}_2)_n-\text{OH}$<br>ions | n=4<br>m/e int. rel. | n=6<br>m/e int. rel. | n=7<br>m/e int. rel. | n=8<br>m/e int. rel. | n=9<br>m/e int. rel. | n=10<br>m/e int. rel. |
|-----------------------------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|-----------------------|
| M+1                                           | 91 95,9              | 119 100              |                      |                      |                      |                       |
| M-1                                           | 89 3,8               | 117 3,9              | 133 100              | 147 100              | 161 100              | 175 100               |
| M+1-H <sub>2</sub> O                          | 73 100               | 101 35               |                      |                      |                      |                       |
| M+1-H <sub>2</sub> O-H                        | 72 1,8               |                      |                      |                      |                      |                       |
| M+1-H <sub>2</sub> O-2H                       | 71 10,5              | 99 4,1               |                      |                      |                      |                       |
| M-1-H <sub>2</sub> O                          |                      |                      | 115 26,9             | 129 26               | 143 32,7             | 157 29,8              |
| M-1-H <sub>2</sub> O-H                        |                      |                      | 114 0,6              |                      |                      |                       |
| M-1-H <sub>2</sub> O-2H                       |                      |                      | 113 3,5              | 127 2,3              | 141 3,5              | 155 3,5               |
| M+1-2H <sub>2</sub> O                         |                      | 83 40,9              |                      |                      |                      |                       |
| M+1-2H <sub>2</sub> O-H                       |                      | 82 1,7               |                      |                      |                      |                       |
| M+1-2H <sub>2</sub> O-2H                      |                      | 81 2,4               |                      |                      |                      |                       |
| M-1-2H <sub>2</sub> O                         |                      |                      | 97 54,4              | 111 35,7             | 125 19,3             | 139 3,5               |
| M-1-2H <sub>2</sub> O-H                       |                      |                      | 96 1,8               | 110 1,8              | 124 1,8              | 138 1,8               |
| M-1-2H <sub>2</sub> O-2H                      |                      |                      | 95 4,1               | 109 2,9              | 123 7                | 137 3,5               |

Tableau 18. Spectres d'ionisation chimique des alcanediols- $\alpha, \omega$  avec l'isobutane comme gaz réactif

gement de la chaîne, au contraire de l'ion de simple déshydratation dont l'abondance relative reste à peu près constante, hormis dans le spectre du butanediol-1,4 où il est le pic de base.

### 3.3.2. Détail de la fragmentation du butanediol-1,4 et de l'hexanediol-1,6

a) Ionisation chimique par le méthane: Les spectres de masse de l'hexanediol-1,6 (V) et de ses dérivés marqués VII à IX (voir page 34) sont donnés dans le tableau 19, pour la région s'étendant entre m/e 81 et m/e 123. Le pic de base de V ressort à m/e 83 et correspond à l'ion  $(M+1-2H_2O)^+$ . Comme on pouvait s'y attendre, l'ion de simple déshydratation, m/e 101, se retrouve déplacé de quatre unités de masse dans les spectres des trois produits deutériés. Il ne se déroule par conséquent pas d'équilibration entre les atomes H hydroxyliques et ceux de la chaîne avant cette première expulsion d'eau. Il en va de même avec le butanediol-1,4, l'ion m/e 73 se retrouvant quantitativement à m/e 77 dans les spectres des composés marqués en  $\alpha, \alpha'$ , et en  $\beta, \beta'$ . La formation de l'ion de double déshydratation chez l'hexanediol-1,6 est par contre toute différente. En effet, cet ion ne subit pas de déplacement quantitatif dans les spectres de VII, de VIII et de IX. On le retrouve principalement à m/e 87 dans le spectre du composé deutérié en  $\alpha, \alpha'$ , à m/e 86 et 87 dans celui du composé marqué en  $\beta, \beta'$ , alors que dans le spectre du dérivé deutérié en  $\gamma, \gamma'$  il se retrouve pour une moitié à m/e 86 et pour le reste à m/e 85 et 87 (tableau 20). Ces déplacements montrent que parmi quatre atomes H expulsés lors de la formation de l'ion  $(MH-2H_2O)^+$ , on retrouve toujours celui du gaz réactif et un des deux atomes H hydroxyliques. Ce sont évidemment eux aussi qui sont éliminés lors de la

| Ions<br>m/e | V<br>(%) | VII<br>(%) | VIII<br>(%) | IX<br>(%) |
|-------------|----------|------------|-------------|-----------|
| 123         |          | 2,5        | 5,2         | 3,9       |
| 119         | 5        |            |             |           |
| 105         |          | 11,4       | 21          | 14,3      |
| 104         |          |            | 4,7         | 2,4       |
| 103         |          | 1,1        | 4,7         | 7         |
| 102         |          | 3,5        | 4,6         | 1,7       |
| 101         | 12,3     |            | 1,7         | 4,1       |
| 100         |          | 1,2        |             |           |
| 99          | 4,1      | 2,1        |             |           |
| 97          | 2,1      |            |             |           |
| 88          |          | 6,7        | 9           | 3,1       |
| 87          |          | 100        | 100         | 40,9      |
| 86          |          | 22         | 90,6        | 100       |
| 85          |          | 3,5        | 21,6        | 47,4      |
| 84          | 6,4      | 4,5        | 8,8         | 11,7      |
| 83          | 100      |            | 4,7         | 5,8       |
| 82          | 2,4      |            |             |           |
| 81          | 7        |            |             |           |

Tableau 19. Spectres d'ionisation chimique des hexane-diols-1,6 avec le méthane comme gaz réactif

formation de l'ion de simple déshydratation, ce qui laisse à penser que l'ion  $(MH-2H_2O)^+$  est issu de ce dernier. Par contre, la présence d'un ion intense m/e 85 dans le spectre du composé marqué en  $\gamma, \gamma'$  montre que le deuxième atome H hydroxylique n'est pas forcément expulsé lors de cette seconde déshydratation. La répartition des atomes H mis en jeu lors de l'expulsion de la deuxième molécule d'eau est donnée dans le tableau 21.

| m/e | V   | VII | VIII | IX |
|-----|-----|-----|------|----|
| 87  |     | 82  | 52   | 22 |
| 86  |     | 18  | 48   | 53 |
| 85  |     |     |      | 25 |
| 84  |     |     |      |    |
| 83  | 100 |     |      |    |

Tableau 20. %  $\sum_{(83 \rightarrow 87)}$  chez l'hexanediol-1,6 et ses dérivés deutériés.

| Provenance des atomes H         | Intensité relative (%) | Participation de chaque site (%) |
|---------------------------------|------------------------|----------------------------------|
| 1 H $\alpha, \alpha'$ : 18/200  | 9                      | H $\alpha, \alpha'$ : 9          |
| 1 H $\beta, \beta'$ : 43/200    | 21,5                   | H $\beta, \beta'$ : 21,5         |
| 1 H $\gamma, \gamma'$ : 53/200  | 26,5                   | H $\gamma, \gamma'$ : 51,5       |
| 2 H $\gamma, \gamma'$ : 50/200  | 25                     |                                  |
| $\sum = 164/200$                |                        |                                  |
| 1 H <sub>ox</sub> : 200-164/200 | 18                     | H <sub>ox</sub> : 18             |
|                                 |                        | $\sum = 100$                     |

Tableau 21. Participation des différents atomes H à l'expulsion de la deuxième molécule d'eau lors de la formation de l'ion m/e 83 chez l'hexanediol-1,6

Il ressort de ces résultats que la position  $\gamma, \gamma'$  est la plus touchée, suivie de la position  $\beta, \beta'$ , puis seulement du deuxième atome H hydroxylique.

On constate par conséquent que l'ionisation chimique de l'hexanediol-1,6 par le méthane ne conduit pas à un ion de double déshydratation par un mécanisme spécifique, mais que comme en impact électronique, cette fragmentation est précédée par un échange intramoléculaire d'hydrogènes. Ce sont les mêmes positions qui sont avantagées dans les deux cas, c'est-à-dire les positions du centre de la chaîne hydrocarbonée, ce qui permet de postuler un état de transition cyclique.

b) Ionisation chimique par l'isobutane: Le pic de base est dû cette fois à l'ion  $(M+1)^+$ . Comme on peut le voir d'après les déplacements de masse rassemblés dans le tableau 22, l'ion de première déshydratation a perdu les mêmes atomes H qu'avec le méthane.

L'ion  $(MH-2H_2O)^+$  se retrouve totalement déplacé à m/e 87 dans le spectre de VII, en partie à m/e 86 et pour le reste à m/e 87 dans celui de VIII, et en majeure partie à m/e 86 dans le spectre de IX. Comme avec le méthane, on observe toujours la perte de l'atome H du gaz réactif et d'un des deux hydrogènes hydroxyliques. La répartition des deux autres atomes H perdus lors de la formation de cet ion est la suivante:

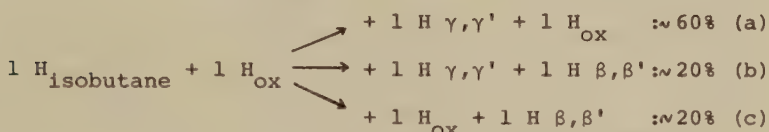
1 atome H  $\gamma, \gamma'$  : 79/200 (39,5%)

1 atome H  $\beta, \beta'$  : 44/200 (22%)

le 2<sup>ème</sup> atome H hydroxylique : 77/200 (38,5%)

Au contraire de ce qui se passe avec le méthane, on n'observe aucune élimination d'atomes H  $\alpha, \alpha'$ . Les positions du centre de la molécule sont à nouveau les plus favorisées, mais il n'y a pas cette fois une élimina-

tion simultanée de deux atomes H provenant de ces positions. De la répartition donnée ci-dessus, on peut déduire trois mécanismes:



Le mécanisme principal (a) correspond à l'élimination-1,4 classique chez les alcools. Les mécanismes (b) et (c) sont sans doute le reflet d'échanges intramoléculaires d'atomes H avant la fragmentation. On constate qu'avec l'isobutane, les réactions conduisant à l'ion  $(\text{MH}-2\text{H}_2\text{O})^+$  sont nettement plus spécifiques qu'avec le méthane.

L'ion  $(\text{M}-\text{H})^+$ , que l'on n'observe pas dans les spectres de l'hexanediol-1,6 obtenus par ionisation chimique avec du méthane, est ici relativement important et de plus facile à suivre. Cet ion est intéressant dans la mesure où plusieurs mécanismes ont été postulés pour sa formation dans les études effectuées jusqu'à présent. Il apparaît à m/e 117 dans le spectre du produit non marqué et on le retrouve totalement déplacé à m/e 120 dans le spectre du composé marqué en  $\alpha, \alpha'$ , et à m/e 121 chez les autres. La déshydrogénation de l'ion moléculaire se fait par conséquent exclusivement par abstraction d'un atome H  $\alpha, \alpha'$ , ce qui confirme l'hypothèse émise par Field /47/. Ceci cependant va à l'encontre des résultats obtenus par Dzidic et McCloskey /22/ avec le décanol et le décanediol-1,10 où l'abstraction d'hydrure se fait de manière aléatoire.

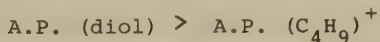
| Ions<br>m/e      | V<br>(%) | VII<br>(%) | VIII<br>(%) | IX<br>(%) |
|------------------|----------|------------|-------------|-----------|
| 124              |          | 6,2        | 7,9         | 6,4       |
| 123              |          | 100        | 100         | 100       |
| 122 <sup>a</sup> |          | 2,9        | 9,7         | 4,1       |
| 121              |          |            | 4,7         | 4,9       |
| 120              | 6,4      |            |             |           |
| 119              | 100      |            |             |           |
| 117              | 3,8      |            |             |           |
| 106              |          | 3,5        | 2,6         | 2,9       |
| 105              |          | 41,2       | 39,1        | 38,5      |
| 104 <sup>a</sup> |          | 0,5        | 7,1         | 5,5       |
| 103              |          | 0,8        | 2           | 5,3       |
| 102              | 2,3      | 3,6        | 1,9         |           |
| 101              | 35,1     |            |             |           |
| 99               | 4,1      |            |             |           |
| 88               |          | 2,3        | 2           | 0,5       |
| 87               |          | 34,9       | 28          | 8,1       |
| 86               |          |            | 22,2        | 30,4      |
| 84               | 2,8      |            |             |           |
| 83               | 40,9     |            |             |           |

Tableau 22. Spectres d'ionisation chimique de l'hexanediol-1,6 et de ses dérivés deutériés avec l'isobutane comme gaz réactif.

a: pics dus aux espèces  $d_3$

### 3.4. Conclusions

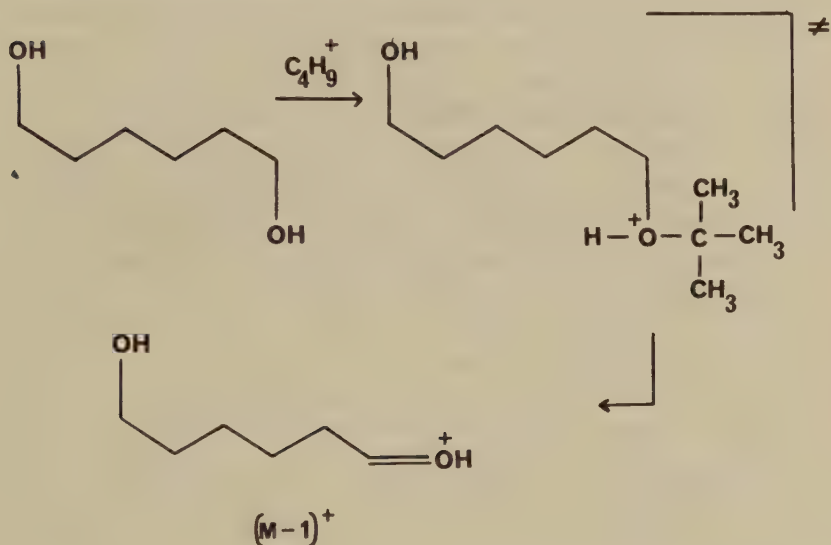
L'étude des diols soumis à l'ionisation chimique montre une grande dépendance vis-à-vis du gaz réactif. C'est ainsi que l'isobutane, qui forme principalement l'ion  $(C_4H_9)^+$  (93% des ions formés) est un bien meilleur acide de Lewis que le méthane qui forme l'ion  $(CH_5)^+$  (carbocation de Olah, 47% des ions formés) et l'ion  $(C_2H_5)^+$  (41% des ions formés) /48/. En effet, le cation tert-butyle est stabilisé parce que c'est un carbocation tertiaire, alors que les autres sont des carbocations primaires, lesquels sont beaucoup plus réactifs; l'effet inductif apporté par les trois groupes méthyles compense partiellement le défaut de charge et stabilise ce cation qui est connu comme un excellent nucléophile. Or l'ion  $(M-H)^+$  se forme par abstraction d'hydrure, ce qui exige un bon acide de Lewis et explique pourquoi ces ions sont beaucoup plus abondants dans les spectres obtenus par ionisation chimique avec l'isobutane que dans ceux obtenus avec le méthane. Le fait que cet ion devienne le pic de base à partir de l'heptanediol-1,7, alors que  $(M+1)^+$  disparaît, est à attribuer à l'allongement de la chaîne hydrocarbonée. En effet, l'éloignement des deux groupements hydroxyles diminue l'affinité protonique du diol et rapproche son comportement de celui de l'hydrocarbure correspondant, ceci d'autant plus que le groupement alcool possède une affinité protonique relativement faible. C'est ainsi que jusqu'à l'hexanediol-1,6, la réaction dominante est la formation de  $(M+1)^+$ , parce que l'on a la relation suivante:



A partir de l'heptanediol-1,7, cette relation s'inverse et la production de  $(M+1)^+$  n'est plus possible; c'est par conséquent celle de  $(M-1)^+$  qui prédomine.

Deux hypothèses permettent d'expliquer les observations contradictoires de Field /47/ et nous-mêmes d'une part, et de Dzidic et Mac Closkey /22/ d'autre part, en ce qui concerne la provenance de l'hydrure arraché pour former l'ion  $(M-1)^+$ . Premièrement, on peut attribuer cette différence de comportement à l'allongement de la chaîne hydrocarbonée. Deuxièmement, on peut penser que c'est le gaz réactif qui induit ou non la spécificité, parce que Dzidic et Mac Closkey ont effectué leurs mesures en employant le méthane, alors que Field et nous-mêmes avons utilisé l'isobutane. Des mesures ICR effectuées par Houriet et coll. /49/ sur la formation de cet ion de déshydrogénation dans les n-paraffines ont démontré que la spécificité de l'atome H arraché est différente, selon que sa formation se fait avec l'ion  $(CH_5)^+$  ou avec l'ion  $(C_2H_5)^+$ . Avec ce dernier, il y a abstraction directe d'hydrure, alors qu'avec le premier on passe d'abord par un état intermédiaire  $(M+1)^{+*}$ , lequel perd  $H_2$  et donne l'ion  $(M-1)^+$ . Ces deux mécanismes différents conduisent à des abstractions d'atomes H différents. On peut penser que dans notre cas un effet semblable peut se produire, l'attaque de l'hexanediol-1,6 par le cation tert-butyle se faisant de manière spécifique, au contraire de celle effectuée par les ions du méthane. On peut supposer que, comme avec le n-hexane /49/, l'attaque de l'hexanediol-1,6 par les ions du méthane va impliquer toutes les positions de la chaîne hydrocarbonée, les sites  $\alpha, \alpha'$  pouvant toutefois être légèrement privilégiés à cause de la polarité induite par les groupements hydroxyles.

Par contre, la formation de l'ion  $(M-1)^+$  avec l'isobutane doit passer par un état intermédiaire tel que celui présenté ci-dessous, qui conduit à l'élimination spécifique d'un atome  $H_{\alpha, \alpha'}$ :



L'attaque s'effectue préférentiellement sur l'atome d'oxygène à cause de ses paires d'électrons libres.

Pour confirmer cette hypothèse, nous avons enregistré le spectre du 1-hexadécanol-1,1-d<sub>2</sub>. Les résultats, rassemblés sur le tableau 23, montrent deux choses. Premièrement, les positions  $\alpha$  sont nettement favorisées avec l'isobutane comme agent ionisant, malgré la longueur de la chaîne (41% contre 6,1% dans le cas d'une répartition purement statistique); avec le méthane, cette position participe moins à l'élimination (12%, soit deux fois plus que la répartition statistique). De plus, comme on pouvait s'y attendre, un accroissement aussi considérable de la longueur

de la chaîne introduit une perte de spécificité dans la réaction de l'alcool avec le cation tert-butyle.

Cette étude montre donc que l'emploi de gaz différents aboutit souvent à la formation d'ions semblables  $(M+1)^+$ ,  $(M-1)^+$ ,  $(M+1-H_2O)^+$ , ..., mais qu'en réalité la nature même des ions du gaz réactif détermine une spécificité plus ou moins grande lors de la formation des ions de la substance à analyser.

Par contre, l'étude des ions provenant d'une double déshydratation montre qu'aussi bien en ionisation chimique qu'en impact électronique, cette déshydratation ne s'effectue jamais de manière totalement spécifique chez les alcanediols- $\alpha, \omega$ .

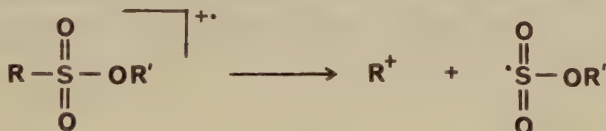
| Ions               | CH <sub>4</sub> |             | C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> |             |
|--------------------|-----------------|-------------|--------------------------------|-------------|
|                    | m/e             | int.rel.(%) | m/e                            | int.rel.(%) |
| (M-1) <sup>+</sup> | 243             | 5,26 (88)   | 243                            | 11,1 (59)   |
| (M-2) <sup>+</sup> | 242             | 0,7 (12)    | 242                            | 7,6 (41)    |

Tableau 23. Répartition des ions (M-H)<sup>+</sup> et (M-D)<sup>+</sup> chez l'hexanediol-1,6 soumis à l'ionisation chimique par le méthane et l'isobutane

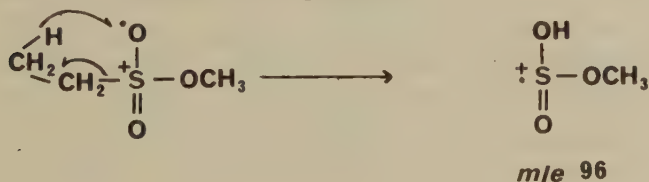
C. Spectrométrie de masse des alcaneditosylates- $\alpha,\omega$  et des tosyloalcools- $\alpha,\omega$ .

1. Généralités sur la fragmentation des alcanesulfonates et des composés apparentés.

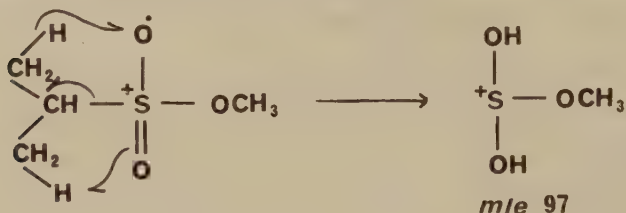
Le comportement des alcaneditosylates soumis à l'impact électronique est peu connu malgré l'importance de ces dérivés en chimie organique. En effet, seuls des alcanesulfonates /50,51/ ont été étudiés en détail jusqu'à présent. Chez ces derniers, l'ion moléculaire est en général de faible abondance (1-3%), et seul l'ion  $R^+$  issu du clivage  $\alpha$  revêt une certaine importance parmi les fragments provenant de la partie alcoyle de la molécule directement liée au soufre:



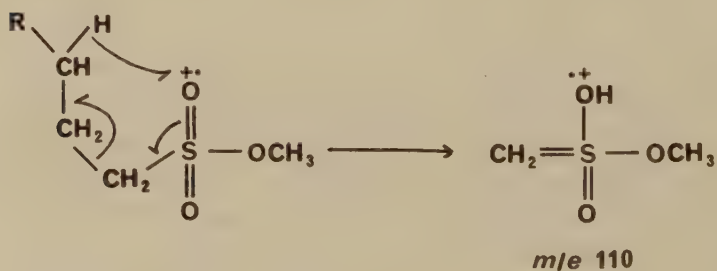
La charge positive peut aussi être localisée sur le fragment soufré plutôt que sur le fragment alcoylé; l'abondance de cet ion  $^+\text{SO}_3\text{R}'$  est alors d'importance très variable. Dans le spectre de l'éthanesulfonate de méthyle, l'abondance de cet ion, qui apparaît à m/e 95, est faible, alors que celle de l'ion m/e 96 est relativement élevée. Le marquage avec du deutérium a montré que ce dernier est issu du transfert d'un atome H provenant de la position  $\beta$ :



Chez des esters méthyliques avec une chaîne hydrocarbonée plus importante, on observe le même clivage  $\alpha$ , mais avec un double transfert d'hydrogène ( $m/e$  97), comme constaté chez le propanesulfonate-2 de méthyle par exemple /51/:



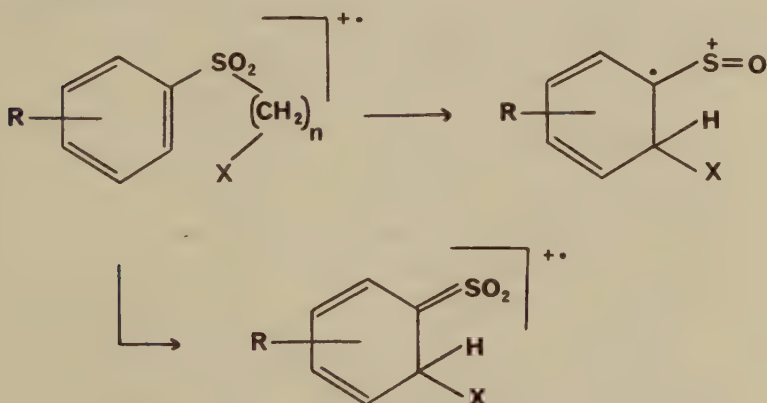
Un autre réarrangement classique des esters méthyliques possédant de trois à huit atomes de carbone dans leur chaîne alcoyle, est le clivage  $\gamma$  avec transfert d'un atome H  $\beta$ , qui donne un ion oléfinique avec  $m/e$  110:



Les acides o- et p-toluènesulfoniques /52,53/ ont été étudiés, sans rien révéler de particulier quant à leur comportement; ils exhibent principalement deux ions intenses, le cation tropylium ( $m/e$  91) et l'ion moléculaire. Wiley /53/ a mis en évidence la relation entre les conditions d'ionisation et l'intensité de ces ions. C'est ainsi qu'à une température juste

suffisante pour effectuer la volatilisation de la substance, le spectre de l'acide p-toluènesulfonique exhibe l'ion moléculaire comme pic de base. Par contre, après un court temps de séjour à cette même température, le pic de base devient le cation tropylium, ce qui montre que cette substance est thermiquement peu stable.

Les sulfones aromatiques à chaîne aliphatique courte ont fait l'objet d'études plus nombreuses en spectrométrie de masse /54-60/, parce que leur spectre montre un transfert intramoléculaire intéressant qui fait passer un substituant du groupement alcoyle sur le cycle benzénique:



$n=1,2$

$X = \text{Cl}, \text{OH}, \text{H}$

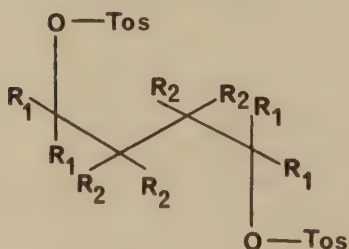
$R = \text{H}, \text{OCH}_3, \text{CH}_3, \text{NO}_2$

Par contre, aucune toluènesulfone ayant une chaîne de plus de deux atomes de carbone n'a été étudiée jusqu'à ce jour; de même, aucune recherche n'a été entreprise sur les alcaneditosylates- $\alpha, \omega$  et les tosyloalcanols- $\alpha, \omega$ .

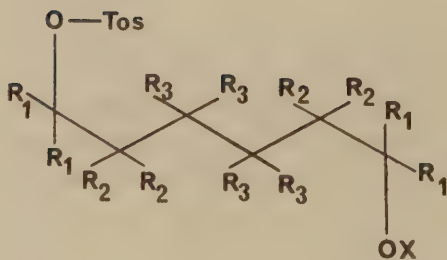
## 2. Etude des alcaneditosylates- $\alpha,\omega$ et des tosyloalcanols- $\alpha,\omega$ .

Nous avons enregistré les spectres de masse des ditosylates aliphatiques possédant de quatre à huit atomes de carbone dans leur chaîne hydrocarbonée, ainsi que ceux des tosyloalcools en possédant de six à neuf. L'étude des analogues deutériés II et III du butaneditosylate-1,4 (I) et V à VII de l'hexaneditosylate-1,6 (IV), représentés ci-dessous, permet de mieux comprendre la fragmentation des alcaneditosylates soumis à l'impact électronique. L'examen du 1-tosylo-6-hexanol (VIII) et de ses dérivés marqués IX à XI permet aussi de mettre en évidence l'influence qu'exerce la présence d'un groupe hydroxyle comparée à celle d'un groupe tosylate.

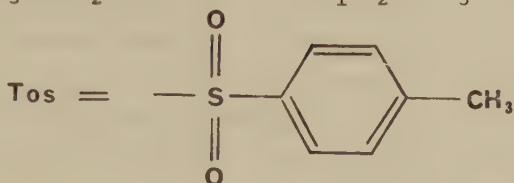
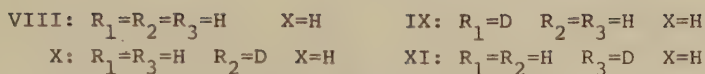
### Composés synthétisés



- I :  $R_1=R_2=H$   
 II :  $R_1=D$   $R_2=H$   
 III :  $R_1=H$   $R_2=D$



- IV :  $R_1=R_2=R_3=H$   $X=Tos$   
 V :  $R_1=D$   $R_2=R_3=H$   
 $X=Tos$   
 VI :  $R_1=R_3=H$   $R_2=D$   
 $X=Tos$   
 VII :  $R_1=R_2=H$   $R_3=D$   
 $X=Tos$



## 2.1. Partie expérimentale

### a) Synthèses

Butaneditosylates-1,4 et hexaneditosylates-1,6 deutériés: Tous les produits marqués ont été obtenus par action du chlorure de l'acide p-toluènesulfonique sur les diols marqués correspondants dont la synthèse est décrite précédemment. La réaction se fait dans la pyridine anhydre. On laisse reposer 24 heures dans la chambre froide et on verse la solution dans 300 ml d'eau glacée. Les ditosylates précipitent après quelques minutes d'agitation vigoureuse et sont récupérés par filtration. La recristallisation s'effectue dans le méthanol.

Tosyloalcanols: Tous les composés de cette série ont été synthétisés à partir des diols correspondants selon la méthode suivante: on ajoute une quantité équimoléculaire de chlorure de l'acide p-toluènesulfonique à une solution de diol dans la pyridine anhydre. Après 24 heures à 0°C, on verse la solution dans environ 300 ml d'eau glacée. On agite un quart d'heure, puis on filtre le précipité de ditosylate. La phase aqueuse est alors concentrée par évaporation puis acidifiée avec HCl dilué. On filtre le chlorhydrate de pyridine libéré et on concentre à nouveau jusqu'à

un volume d'environ 20 ml. Après saturation avec du NaCl, on extrait plusieurs fois au chloroforme. On sèche les extraits combinés sur  $\text{MgSO}_4$  et on récupère le tosyloalcanol par évaporation du solvant.

La composition isotopique des produits deutériés est la même que celle des diols correspondants (voir tableau 8)

#### b) Enregistrement des spectres

Basse résolution: appareil  $\text{CH}_4$

source:  $150^\circ\text{C}$

introduction directe:  $T^\circ_{\text{int}} = 120^\circ\text{C}$

pour les composés I à III

$= 140^\circ\text{C}$

pour les composés IV à VII

$= 100^\circ\text{C}$

pour les composés VIII à XI

Haute résolution: appareil SM-1B

source:  $200^\circ\text{C}$

introduction directe: mêmes tempé-

ratures d'introduction qu'avec le  $\text{CH}_4$

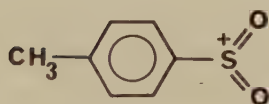
#### 2.2. Généralités sur la fragmentation des alcanedi- tosylates- $\alpha, \omega$ et des tosyloalcanols- $\alpha, \omega$

Alors que les spectres des alcanediols- $\alpha, \omega$  sont dépourvus d'ions moléculaires, ceux des alcaneditosylates et des tosyloalcanols correspondants en exhibent, et leur abondance varie en fonction de la température et du temps de résidence dans la source, comme cela a déjà été relevé pour l'acide p-toluène-sulfonique lui-même /53/.

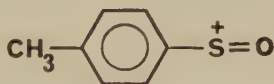
On retrouve dans les spectres de tous les di- et

monotosylates étudiés (voir figures 19 à 25, 28 et 32) des ions importants à  $m/e$  172 et 173; ils correspondent respectivement à l'acide p-toluènesulfonique ionisé et protoné. Ceci implique le transfert d'un, et respectivement de deux atomes H, du fragment neutre expulsé sur le groupe aromatique ionisé. Le rapport entre ces deux ions est d'environ 1:2, sauf chez le butaneditosylate-1,4 où il est d'environ 1:1 (tableau 24). Une chaîne aliphatique relativement courte défavorise donc la capture de deux atomes H du fragment neutre expulsé.

On retrouve également dans tous les spectres des alcaneditosylates- $\alpha,\omega$  et des tosyloalcanols- $\alpha,\omega$  étudiés des ions à  $m/e$  155, 139, 91 et 65, caractéristiques du groupement tosylo:



$m/e$  155.



$m/e$  139

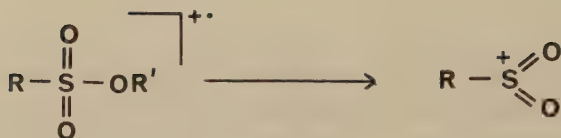


$m/e$  91



$m/e$  65

Il est intéressant de relever qu'un pic métastable à  $m^*=138,9$  montre que l'ion  $m/e$  155 est en partie issu de  $m/e$  173 par perte d'eau, alors que généralement on le considère comme fruit direct du clivage  $\alpha$  des esters:



Le pic métastable associé à cette transition existe également ( $m^*=27,7$ ), ce qui montre que l'ion  $m/e$  155 est formé au moins par deux voies différentes.

Les ions  $(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{OH})^+$ ,  $m/e$  108 et  $(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{O})^+$ ,  $m/e$  107, proviennent aussi de la fragmentation du groupe aromatique, celui de masse plus élevée nécessitant pour sa formation la migration d'un atome H du fragment neutre expulsé sur le fragment ionisé.

Dans les spectres des alcaneditosylates- $\alpha,\omega$  à chaîne courte (quatre à six atomes de carbone), on observe un ion  $(M-171)^+$  qui correspond à l'expulsion par l'ion moléculaire de  $(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3)^+$ . Cet ion disparaît dans les spectres des homologues supérieurs au profit du fragment  $(M-154)^+$ , ce qui implique cette fois-ci la perte par  $M^+$  du fragment plus léger  $(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2)$ . On constate d'après le tableau 24 que dans les spectres des homologues monotosylés, ces deux ions sont présents simultanément. Il semble donc que la présence de deux groupements tosyloxy sur une chaîne aliphatique suffisamment longue stabilise le composé et provoque une rupture au niveau de la liaison S-O; par contre, dans le cas d'une chaîne plus courte, ou lorsqu'il n'y a qu'un seul groupe tosyloxy sur la chaîne, la rupture se produit préférentiellement au niveau de la liaison C-O.

La fragmentation ultérieure des ions  $(M-171)^+$  et  $(M-154)^+$  conduit à des espèces contenant la chaîne hydrocarbonée; chez tous les ditosylates aliphatiques hormis l'homologue inférieur, le plus important de ces

| n | Tos-O-(CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> -O-Tos<br>m/e 172 m/e 173 m/e 155 (M-171) <sup>+</sup> (M-154) <sup>†</sup> |         | Tos-O-(CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> -OH<br>m/e 172 m/e 173 m/e 155 (M-171) <sup>+</sup> (M-154) <sup>†</sup> |         |
|---|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------|
|   | m/e 172                                                                                                           | m/e 173 | m/e 172                                                                                                        | m/e 173 |
| 4 | 66,6                                                                                                              | 61,5    | 78,1                                                                                                           | 13,3    |
| 5 | 28                                                                                                                | 48      | 44                                                                                                             | 15,6    |
| 6 | 11,7                                                                                                              | 18      | 14,8                                                                                                           | 2,2     |
| 7 | 17,1                                                                                                              | 35,2    | 23,3                                                                                                           | 2,4     |
| 8 | 33,3                                                                                                              | 58,8    | 34,4                                                                                                           | 6,1     |
| 9 |                                                                                                                   |         |                                                                                                                |         |

Tableau 24. Principaux ions dus au groupement p-toluènesulfonique dans les spectres des alcaneditosylates- $\alpha,\omega$  et des tosyloalcanols- $\alpha,\omega$

ions est  $(C_n H_{2n-1})^+$ , lequel est d'ailleurs le pic de base du spectre (figures 19 à 21, 25 et 28: série m/e 69, 83, 97 ...).

Mis à part l'ion  $(M-154)^+$ , la fragmentation des tosyloalcools est très proche de celle des ditosylates correspondants. L'ion moléculaire subit les mêmes voies de dégradation que le fragment  $(M-154)^+$  des alcaneditosylates- $\alpha, \omega$ . La différence essentielle réside dans l'intensité relative des ions, le pic de base étant cette fois-ci m/e 173. L'ion m/e 31, issu du clivage  $\alpha$  des alcools est peu abondant, ce qui démontre la perte d'influence de la fonction hydroxyle face à un groupe aromatique aussi important que le groupe tosylate. C'est ce dernier qui dirige la fragmentation des composés étudiés.

Nous avons représenté sur le schéma 1 les principales voies de fragmentation des alcaneditosylates- $\alpha, \omega$ . Ce schéma est également valable pour les tosyloalcools puisque leur ion moléculaire correspond à l'ion  $(M-154)^+$  des ditosylates.

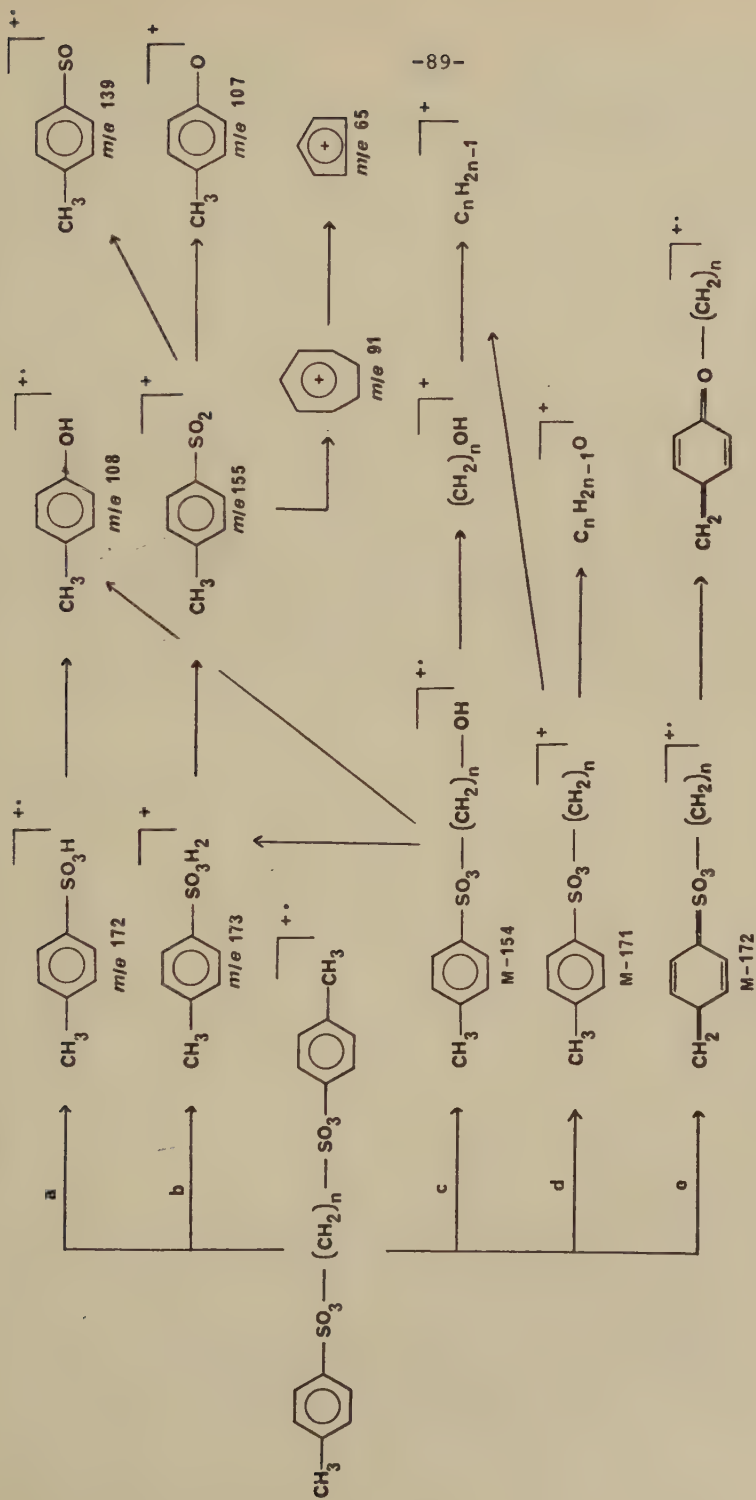


Schéma 1. Principales voies de fragmentation des alcaneditosylates- $\alpha, \omega$

voies a et b pour  $n = 4-9$

voie c pour  $n = 7$

voie d et e pour  $n = 7$

# PENTANEDITOSYLATE-1,5

INT. REL.

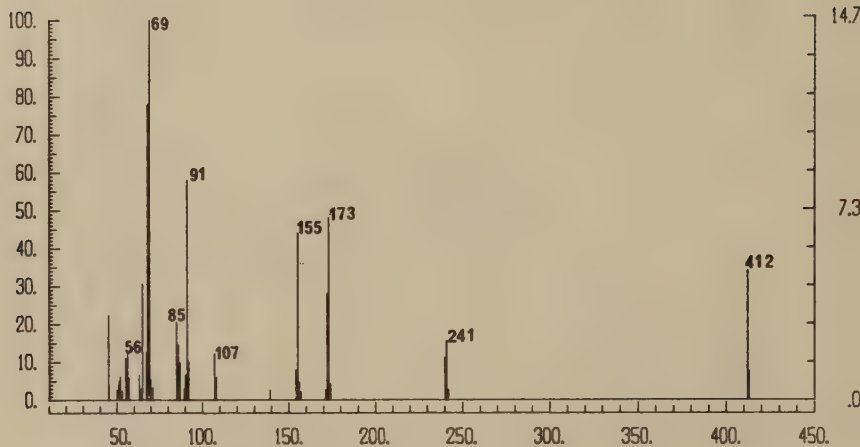


Figure 19. Spectre de masse du pentaneditosylate-1,5 à 70 eV

# HEPTANEDITOSYLATE-1,7

INT. REL.

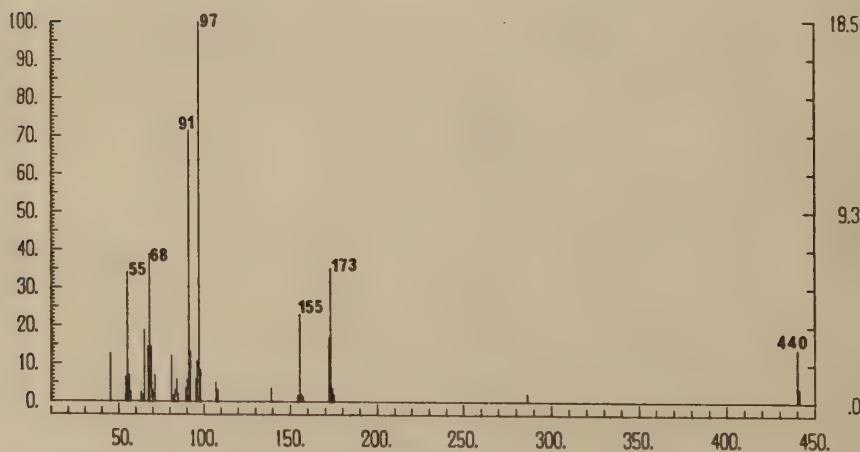


Figure 20. Spectre de masse de l'heptaneditosylate-1,7 à 70 eV

OCTANEDITOSYLATE-1,8

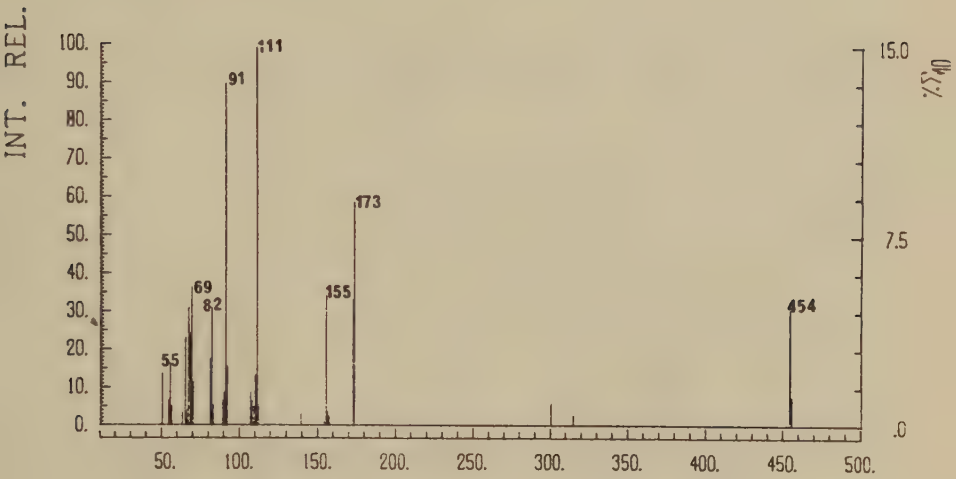


Figure 21. Spectre de masse de l'octaneditosylate-1,8 à 70 eV

1-TOSYLO-7-HEPTANOL

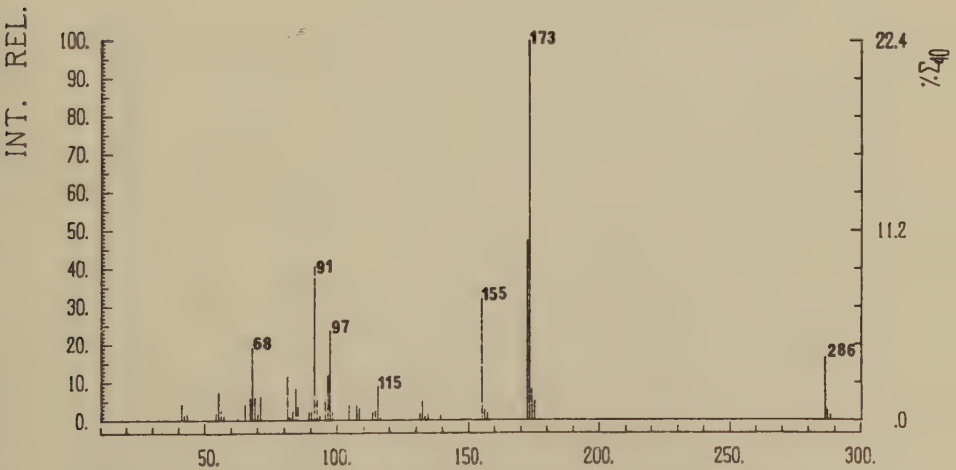


Figure 22. Spectre de masse du 1-tosylo-7-heptanol à 70 eV

# 1-TOSYLO-8-OCTANOL

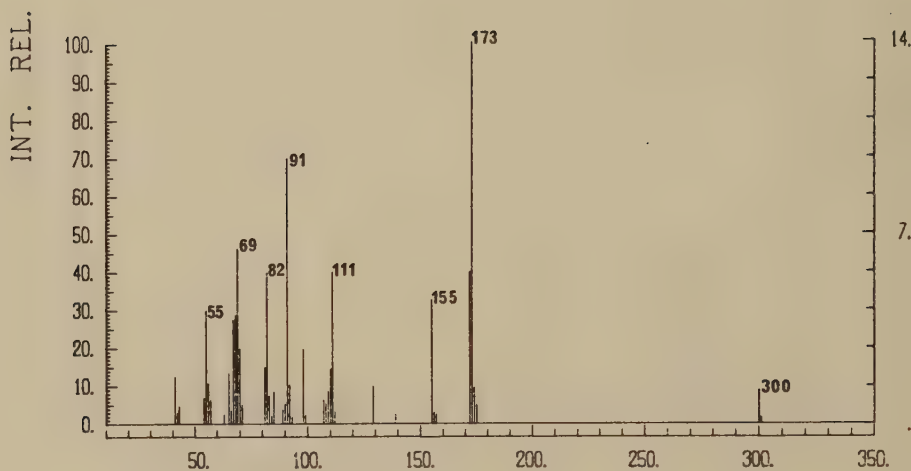


Figure 23. Spectre de masse du 1-tosylo-8-octanol  
à 70 eV

# 1-TOSYLO-9-NONANOL

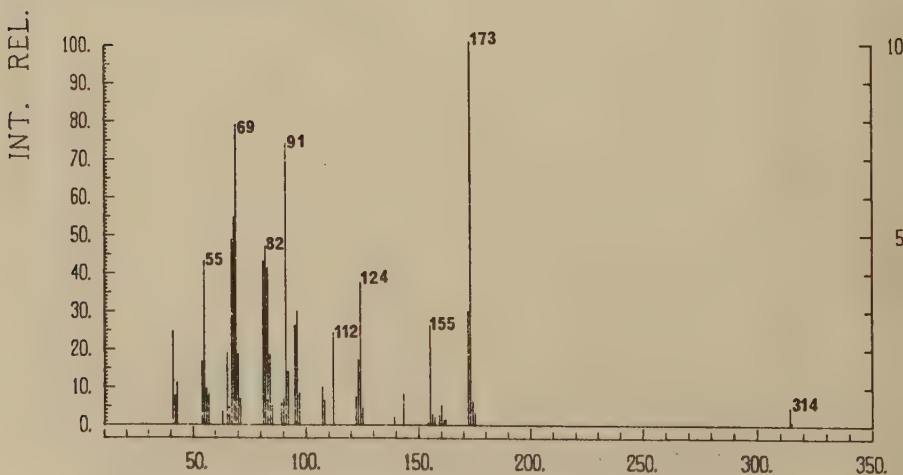


Figure 24. Spectre de masse du 1-tosylo-9-nonanol  
à 70 eV

2.3. Détail de la fragmentation du butaneditosylate-1,4, de l'hexaneditosylate-1,6 et du 1-tosylo-6-hexanol

Les spectres de masse à 70 eV des butaneditosylates-1,4 I à III sont représentés sur les figures 25 à 27. Ceux des hexaneditosylates-1,6 IV à VII sur les figures 28 à 31, alors que ceux des 1-tosylo-6-hexanols VIII à IX le sont sur les figures 32 à 35.

Les marquages au deutérium ont permis d'élucider le mécanisme de formation des principaux ions. Les fragments m/e 155, 139, 107, 91 et 65 ne subissent, comme prévu, aucun déplacement de masse dans les spectres des composés marqués, ce qui démontre l'absence d'échange intramoléculaire d'hydrogène entre la partie aromatique et la partie aliphatique de la molécule lors de la formation de ces ions.

Ions m/e 173 et 172: On peut suivre le sort de ces deux ions chez les analogues deutériés du butaneditosylate-1,4, car on distingue facilement le déplacement de masse de ces ions de celui des pics voisins qui sont d'intensité beaucoup plus faible. Comme nous l'avons vu auparavant, l'ion m/e 172,  $(C_7H_8SO_3)^+$ , nécessite pour sa formation le transfert d'un atome H du groupe neutre expulsé sur le groupe tosylo ionisé. Dans le spectre du produit marqué en  $\beta, \beta'$ , 40% du courant ionique de cet ion se retrouve à m/e 173, alors que ce même déplacement dans le second composé deutérié ne représente que le 30% du courant ionique. Il n'y a par conséquent qu'environ 70% des atomes H capturés par le fragment ionisé qui provient de la chaîne aliphatique, le reste ne pouvant provenir que du groupe tosylo expulsé. L'ion m/e 173, qui nécessite pour sa formation la participation de deux atomes H extérieurs au groupe

p-toluènesulfonique ionisé, se déplace principalement à m/e 174 dans le spectre de II, et pour 30% à m/e 175. Dans celui de III, ces déplacements sont d'environ 45% et 10% respectivement (tableau 25). La combinaison la plus favorisée pour la formation de cet ion est par conséquent celle qui fait intervenir l'élimination d'un atome H  $\alpha, \alpha'$  et d'un autre  $\beta, \beta'$ . Néanmoins, comme on peut le voir d'après les valeurs du tableau 25, ces déplacements ne sont pas complets, et l'on est forcé de faire intervenir pour la formation de cet ion une participation des atomes H aromatiques du groupe tosylo expulsé, comme pour m/e 172. La répartition des atomes H transférés sur le groupe aromatique ionisé est la suivante:

- H  $\alpha, \alpha'$  = 55%
- H  $\beta, \beta'$  = 33%
- H aromatique = 12%

Chez son homologue supérieur IV, les ions m/e 173 sont nettement plus abondants que les ions m/e 172. La répartition de ces deux espèces chez les dérivés marqués est donnée dans le tableau 25. On constate que les spectres des trois analogues deutériés se répartissent entre m/e 172 et 173, les ions m/e 173 étant chaque fois les plus abondants; de plus les rapports entre ces ions sont très semblables chez les trois composés marqués, ce qui est le signe d'une répartition qui tend vers une distribution statistique. Les possibilités de combinaisons étant plus nombreuses qu'avec le butaneditosylate-1,4 par le fait même de l'accroissement de la chaîne aliphatique, nous avons eu recours au programme MT CARLO pour interpréter ces résultats. Parmi tous les modèles théoriques essayés, celui qui est le plus en accord avec

| m/e | I  | II | III | IV | V  | VI | VII | VIII | IX | X  | XI |
|-----|----|----|-----|----|----|----|-----|------|----|----|----|
| 172 | 52 | 31 | 22  | 39 | 32 | 26 | 29  | 31   | 27 | 29 | 28 |
| 173 | 48 | 33 | 39  | 61 | 42 | 44 | 35  | 69   | 47 | 48 | 51 |
| 174 |    | 36 | 39  |    | 20 | 24 | 27  |      | 26 | 23 | 21 |
| 175 |    |    |     |    | 6  | 6  | 9   |      |    |    |    |

Tableau 25. Répartition des ions  $(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H})^+$  et  $(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}_2)^+$  dans les spectres des ditosylates et des tosylohexanols étudiés ( $\% \sum_{(172 \rightarrow 175)}$ )

les résultats expérimentaux fait intervenir des atomes H provenant non seulement de la chaîne, mais aussi du groupe tosylo expulsé; ceci avait aussi été le cas chez l'homologue inférieur. Nous avons représenté dans le tableau 26 les résultats donnés par ce modèle, et dans le tableau 27 la comparaison entre les valeurs calculées et les valeurs observées. Lors d'une discussion au cours d'un séminaire, il est apparu que la participation des atomes H aromatiques ne pouvait être qu'apparente, et que les résultats observés avec les spectres des composés marqués pourraient s'expliquer par un effet isotopique. Nous avons alors décidé d'entreprendre une étude plus détaillée de la formation de ces deux ions à partir du butaneditosylate-1,4. Les résultats de ce travail complémentaire sont discutés dans le chapitre E.

Dans le cas du 1-tosylo-6-hexanol (VIII), l'ion m/e 172 ne subit aucun déplacement de masse chez les homologues deutériés (tableau 25). L'atome H capturé est par conséquent celui de l'hydroxyle. Par contre, l'ion m/e 173 se déplace d'environ un tiers à m/e 174 dans les spectres de chacun des trois composés marqués. Ceci

signifie qu'en plus de l'hydrogène hydroxylique, l'autre atome H qui participe à l'élimination provient aléatoirement de l'une quelconque des positions de la chaîne.

| Ion formé | Origine des atomes H | % $\sum_{172 \rightarrow 173}$ | Importance relative (%) |
|-----------|----------------------|--------------------------------|-------------------------|
| m/e 172   | H $\alpha, \alpha'$  | 12                             | 27                      |
|           | H $\beta, \beta'$    | 15                             | 34                      |
|           | H $\gamma, \gamma'$  | 10                             | 23                      |
|           | H <sub>tos</sub>     | 7                              | 16                      |
|           |                      | $\sum = 44$                    | $\sum = 100$            |
| m/e 173   | H $\alpha, \alpha'$  | 15                             | 27                      |
|           | H $\beta, \beta'$    | 14                             | 25                      |
|           | H $\gamma, \gamma'$  | 16                             | 29                      |
|           | H <sub>tos</sub>     | 11                             | 19                      |
|           |                      | $\sum = 56$                    | $\sum = 100$            |

Tableau 26. Origine des atomes H capturés lors de la formation de m/e 172 et 173 chez l'hexane-ditosylate-1,6

| Composé | m/e 172    |      | m/e 173    |      | m/e 174    |      | m/e 175    |     |
|---------|------------|------|------------|------|------------|------|------------|-----|
|         | mes. calc. |      | mes. calc. |      | mes. calc. |      | mes. calc. |     |
| IV      | 39         | 44   | 61         | 56   |            |      |            |     |
| V       | 32         | 32,2 | 42         | 41,4 | 20         | 22,8 | 6          | 3,6 |
| VI      | 26         | 29,6 | 44         | 47,3 | 24         | 19   | 6          | 4,1 |
| VII     | 29         | 33,5 | 35         | 36,8 | 27         | 26,2 | 9          | 3,5 |

Tableau 27. Formation de m/e 172 et 173 chez l'hexane-ditosylate-1,6. Comparaison entre les valeurs mesurées et les valeurs calculées.

BUTANEDITOSYLATE-1,4

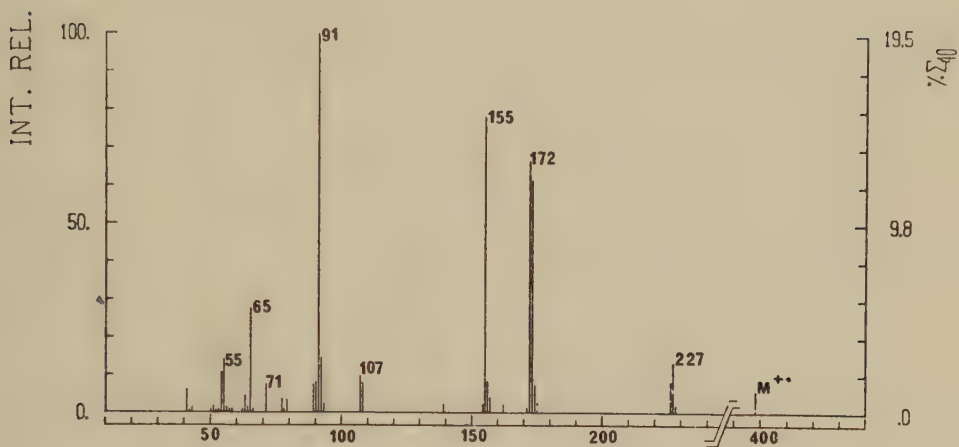


Figure 25. Spectre de masse du butaneditosylate-1,4  
(I) à 70 eV

BUTANEDITOSYLATE-1,4(1,1,4,4-D<sub>4</sub>)

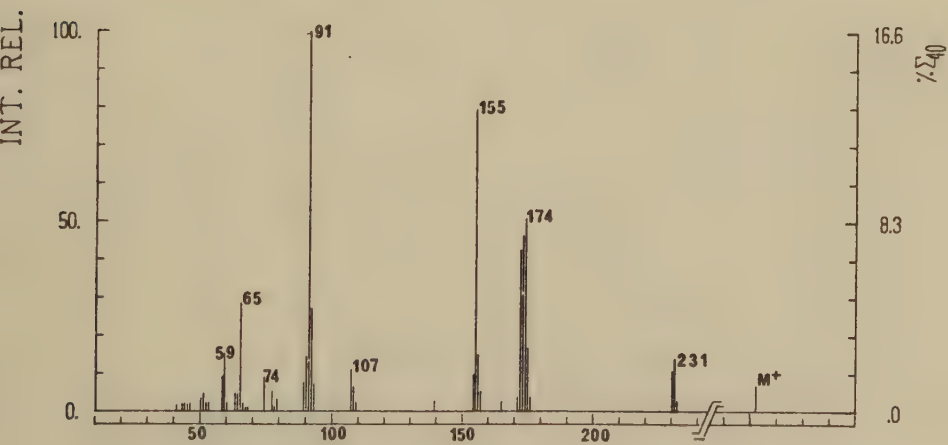


Figure 26. Spectre de masse du butaneditosylate-1,4  
(1,1,4,4-d<sub>4</sub>) (II) à 70 eV

BUTANEDITOSYLATE-1,4(2,2,3,3-D<sub>4</sub>)

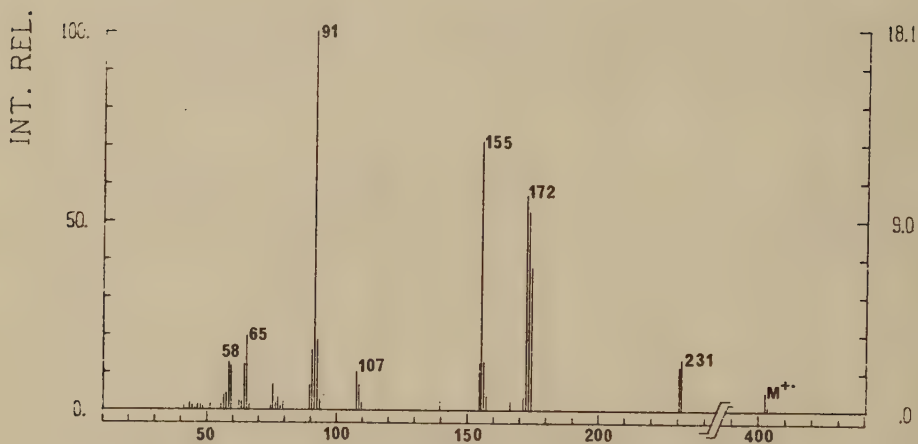


Figure 27. Spectre de masse du butaneditosylate-1,4  
(2,2,3,3-d<sub>4</sub>) (III) à 70 eV

HEXANEDITOSYLATE-1,6

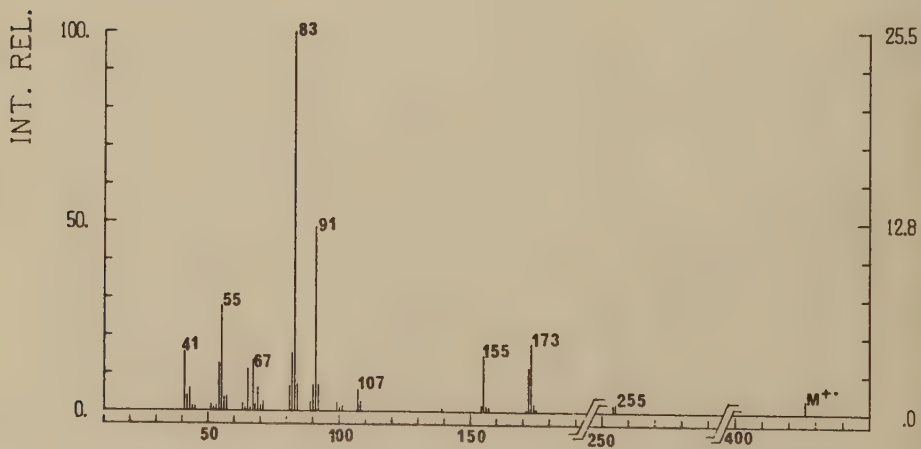


Figure 28. Spectre de masse de l'hexaneditosylate-1,6  
(IV) à 70 eV

# HEXANEDITOSYLATE-1,6(1,1,6,6-D<sub>4</sub>)

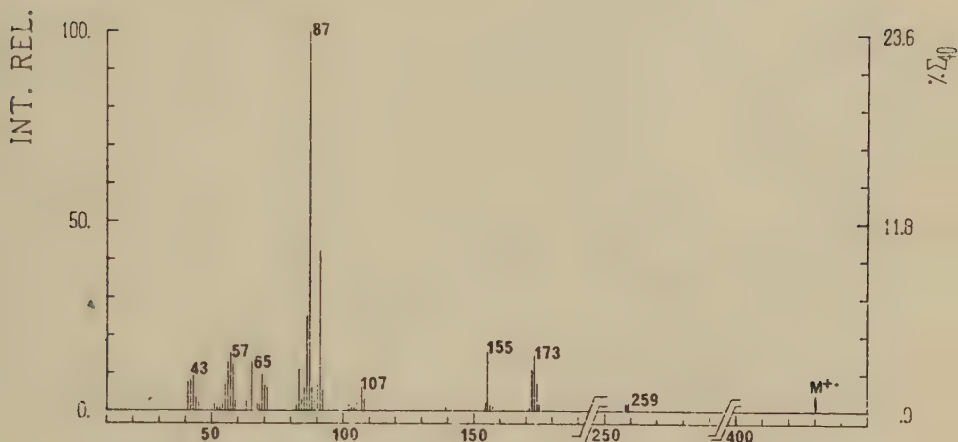


Figure 29. Spectre de masse de l'hexaneditosylate-1,6 (1,1,6,6-d<sub>4</sub>) (V) à 70 eV

# HEXANEDITOSYLATE-1,6(2,2,5,5-D<sub>4</sub>)

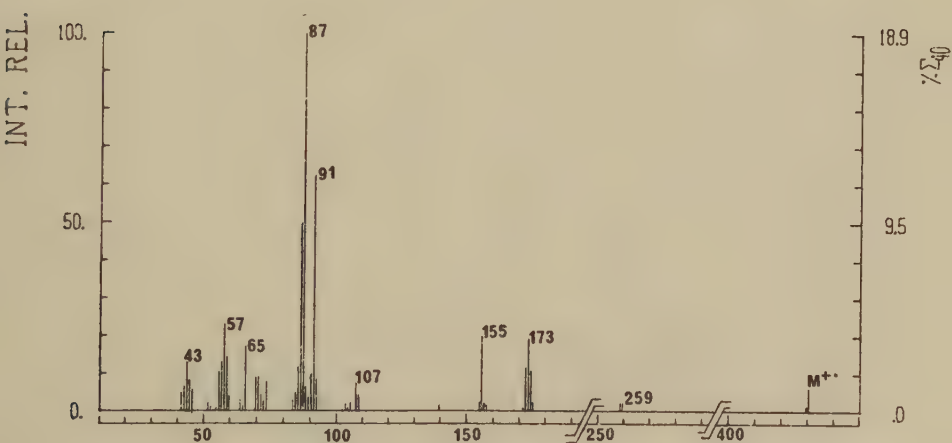


Figure 30. Spectre de masse de l'hexaneditosylate-1,6 (2,2,5,5-d<sub>4</sub>) (VI) à 70 eV

# HEXANEDITOSYLATE-1,6(3,3,4,4-D<sub>4</sub>)

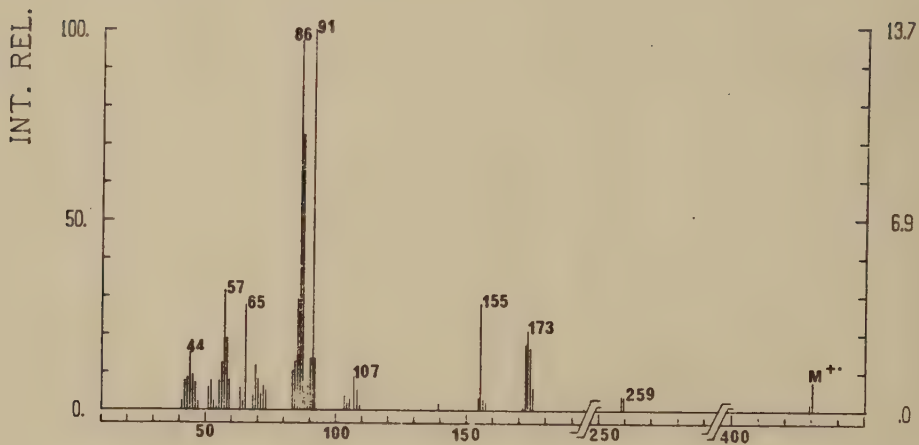


Figure 31. Spectre de masse de l'hexaneditosylate-1,6 (3,3,4,4-d<sub>4</sub>) (VII) à 70 eV

## 1-TOSYLO-6-HEXANOL

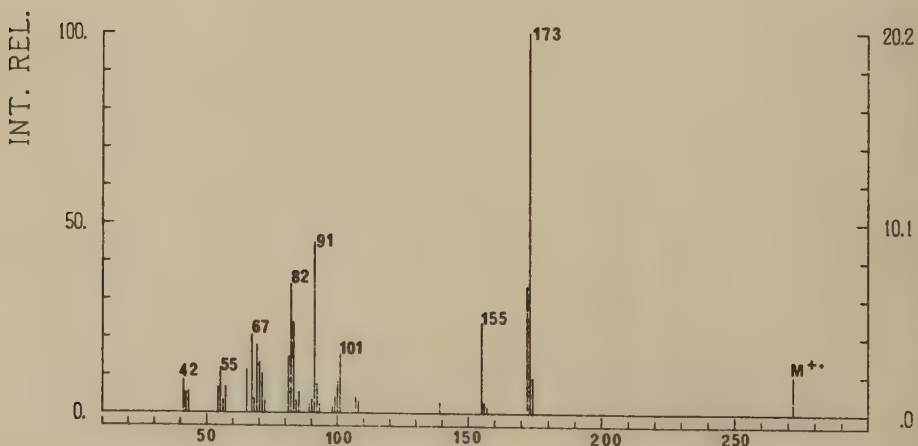


Figure 32. Spectre de masse du 1-tosylo-6-hexanol (VIII) à 70 eV

1-TOSYLO-6-HEXANOL(1,1,6,6-D<sub>4</sub>)

INT. REL.

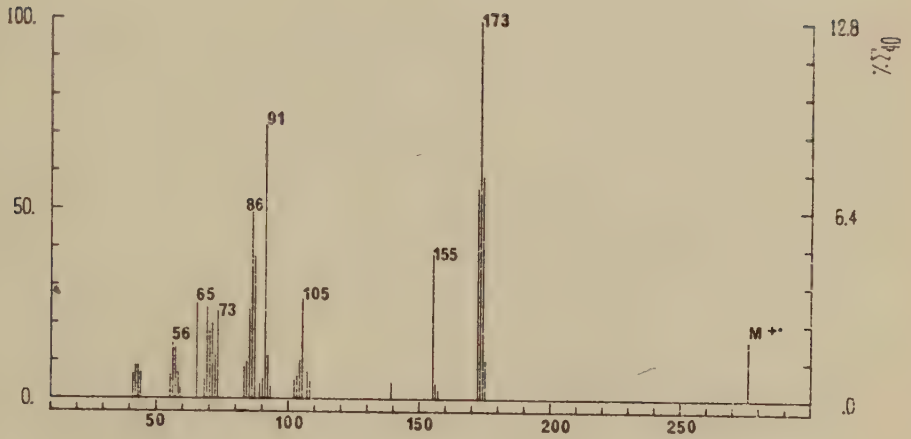


Figure 33. Spectre de masse du 1-tosylo-6-hexanol  
(1,1,6,6-d<sub>4</sub>) (IX) à 70 eV

1-TOSYLO-6-HEXANOL(2,2,5,5-D<sub>4</sub>)

INT. REL.

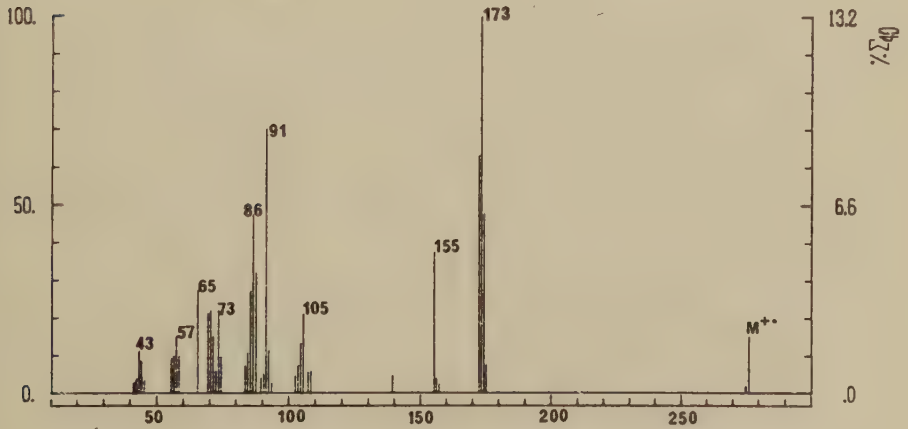


Figure 34. Spectre de masse du 1-tosylo-6-hexanol  
(2,2,5,5-d<sub>4</sub>) (X) à 70 eV

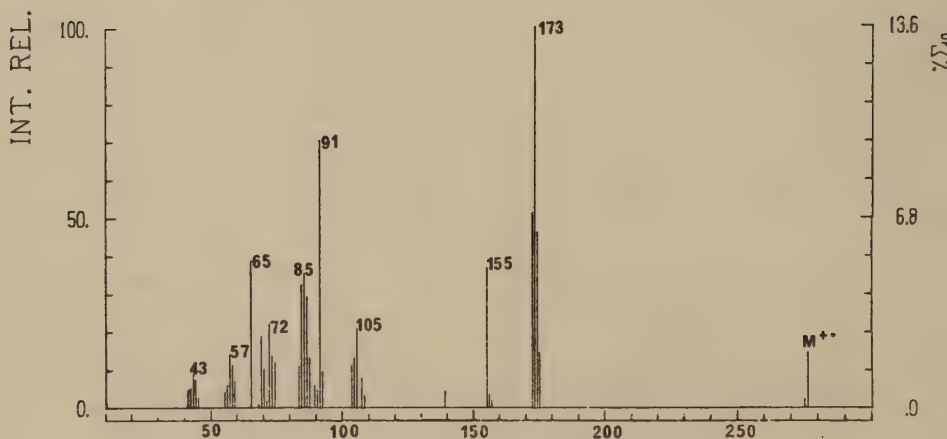
1-TOSYLO-6-HEXANOL(3,3,4,4-D<sub>4</sub>)

Figure 35. Spectre de masse du 1-tosylo-6-hexanol  
(3,3,4,4-d<sub>4</sub>) (XI) à 70 eV

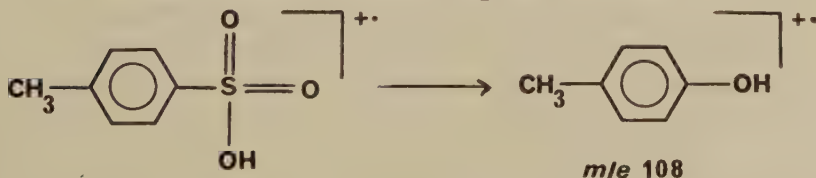
Ions m/e 108 et 107: L'ion m/e 108 représente le 45% du courant ionique de ces deux ions dans le spectre du butaneditosylate-1,4 (I). Dans les spectres des deux homologues deutériés II et III, ces deux ions se retrouvent à m/e 107, 108 et 109. L'ion m/e 107 transporte la même proportion de courant ionique dans les spectres de I, de II et de III, ce qui signifie qu'il ne subit aucun déplacement de masse. Par contre, m/e 108, (C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>OH)<sup>+</sup>, se déplace pour environ un tiers à m/e 109 aussi bien dans le spectre de II que dans celui de III. Ceci démontre que les positions α et β de la chaîne participent d'une manière équivalente à la formation de cet ion. Le fait que 33% du courant ionique ne subisse aucun déplacement démontre qu'ici aussi, comme lors de la formation des ions m/e 172 et 173, les atomes H du groupe p-toluènesulfonique expulsé participent à la formation de l'ion m/e 108. Par con-

séquent, l'origine de l'hydrogène expulsé est tout à fait aléatoire chez le butaneditosylate-1,4.

Comme on pouvait s'y attendre, l'ion m/e 107 se comporte de la même manière chez l'hexaneditosylate-1,6 que chez l'homologue inférieur; l'ion m/e 108, qui représente le 35% du courant ionique de m/e 107 et 108, se retrouve pour environ un tiers à m/e 109 dans chacun des spectres des trois composés marqués V, VI et VII. Cela démontre une participation équivalente de tous les sites de la chaîne aliphatique, mais cette fois-ci, contrairement à I, les atomes H aromatiques ne participent pas à la réaction, sans doute parce que l'allongement de la chaîne les éloigne trop du groupe aromatique ionisé.

Au contraire de ce qui se passe avec les ditosylates, l'ion m/e 108 de VIII ne se déplace pas dans les spectres des analogues deutériés. Par conséquent, l'atome H arraché sur le fragment neutre provient exclusivement de l'hydroxyle, comme lors de la formation de l'ion m/e 172 chez ce même composé.

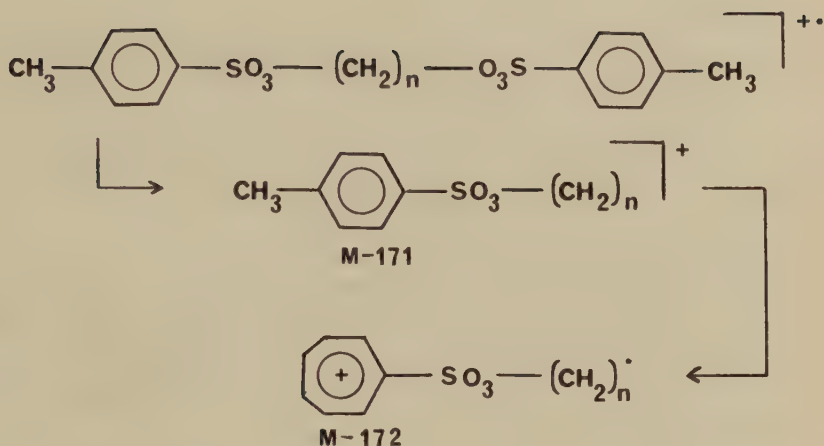
On peut supposer d'après cette étude que l'ion m/e 172 est précurseur de l'ion m/e 108 puisque la provenance des hydrogènes capturés par ces deux ions est identique pour chacune des trois substances étudiées. On peut représenter le mécanisme de formation par le transfert d'un groupe hydroxyle sur le cycle toluénique, alors qu'une molécule de SO<sub>2</sub> est expulsée:



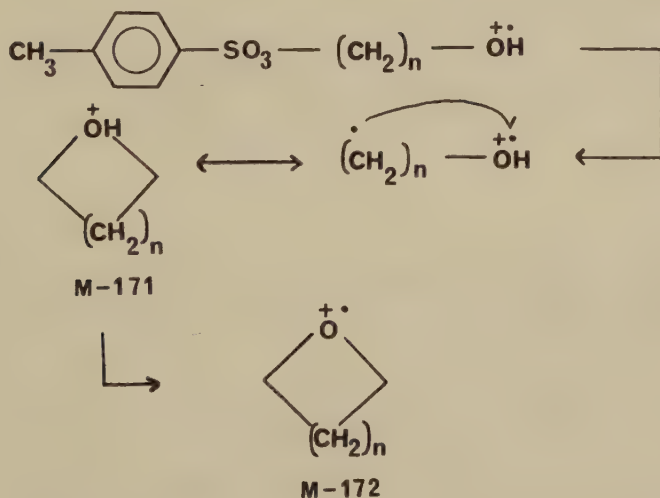
Ce genre de réarrangement, qui comporte la migration d'un groupe aryle de l'atome de soufre sur celui d'oxygène, a aussi été observé dans la fragmentation des sulfones aromatiques /61,62/ et des sulfonylures /63/.

Formation des ions (M-171)<sup>+</sup> et (M-172)<sup>+</sup>: On pourrait supposer à priori que l'ion (M-172)<sup>+</sup> se forme selon les mêmes mécanismes que m/e 172, la seule différence étant que la charge positive se trouve cette fois-ci localisée sur le fragment le plus lourd.

Cet ion apparaît à m/e 226 dans le spectre du butaneditosylate-1,4, alors que l'ion (M-171)<sup>+</sup> ressort une unité de masse plus haut. On retrouve ces deux fragments à m/e 253 et 255 dans le spectre de l'hexaneditosylate-1,6, et à m/e 101 et 100 dans celui du 1-tosylo-6-hexanol. Dans les spectres de tous les dérivés deutériés, ces paires d'ions se déplacent quantitativement de quatre unités de masse. Ceci signifie que l'ion (M-171)<sup>+</sup> est issu de M<sup>+</sup> par simple rupture de la liaison C-O, comme on pouvait d'ailleurs s'y attendre. Par contre, l'atome H supplémentaire perdu lors de la formation de (M-172)<sup>+</sup> ne provient pas de la chaîne aliphatique. Chez les ditosylates, il appartient au groupe p-toluènesulfonique non expulsé, alors que chez le tosyloalcool il s'agit de l'atome H du groupe hydroxyle. Cette expulsion spécifique d'un atome H chez les ditosylates permet de postuler pour l'ion (M-172)<sup>+</sup> la formation d'un cation tropylium:



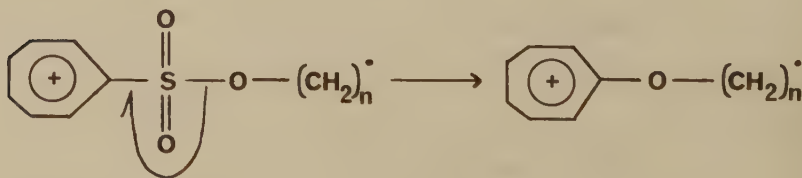
Chez les tosyloalcools, on peut par contre postuler des structures cycliques:



La formation des ions  $(\text{M-172})^+$  et m/e 172 se fait donc selon des mécanismes différents. C'est ainsi que la

rétention de la charge sur le fragment le plus léger, qui conduit à m/e 172, se déroule par un transfert d'hydrogène aléatoire; alors que la rétention de la charge sur le fragment complémentaire (M-172)<sup>†</sup> implique une migration spécifique, ce qui est le signe d'une cinétique de réaction rapide.

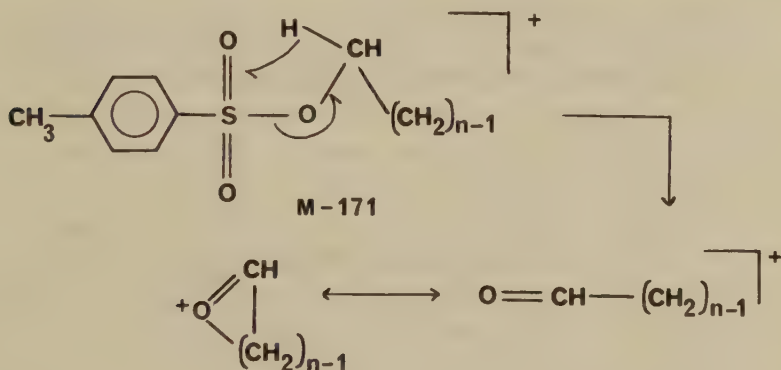
Formation des ions  $(C_7H_6O(CH_2)_n)^{\dagger}$ : Ces ions, bien que peu abondants, sont caractéristiques des alcanedithio-sylates- $\alpha,\omega$  contenant de quatre à six atomes de carbone dans leur chaîne aliphatique (voir le schéma 1). Ils apparaissent à m/e 162, 176 et 190 pour n=4, 5 et 6 respectivement. Dans les spectres des analogues deutériés de I et de IV, ils se déplacent toujours de quatre unités de masse et conservent par conséquent tous les atomes H de la chaîne aliphatique, l'hydrogène expulsé provenant de la partie aromatique. On peut raisonnablement penser que l'ion (M-172)<sup>†</sup> qui présente le même transfert d'hydrogène lors de sa formation en est probablement le précurseur; ceci nécessite un réarrangement consécutif à la perte de SO<sub>2</sub> à partir de cet ion:



**M-172**

Comme pour l'ion m/e 108, il y a transfert du groupe aryle sur l'oxygène.

Formation des ions  $(C_nH_{2n-1}O)^+$ : Ce type d'ions n'est formé qu'avec les ditosylates ayant quatre, cinq et six atomes de carbone dans leur chaîne aliphatique (voir schéma 1). Ces ions apparaissent respectivement à m/e 71 (7% du pic de base), m/e 85 (21%) et m/e 99 (2%). Dans le spectre de II, on retrouve m/e 71 à m/e 74, alors que dans celui de III il passe à m/e 75. Il y a donc rétention de tous les atomes H  $\beta, \beta'$  sur le fragment ionisé, alors qu'un atome H  $\alpha, \alpha'$  est expulsé. On peut penser que cet ion est issu de  $(M-171)^+$  selon le mécanisme représenté ci-dessous:



Le fait que l'hydrogène éliminé provienne de la position  $\alpha$ , ce qui signifie qu'il passe par un état de transition à cinq centres, doit être attribué à la structure géométrique du groupement sulfonate différente de celle des esters carboxyliques, qui eux, favorisent un état de transition à six membres.

Dans le cas de l'hexaneditosylate-1,6, l'abondance de cet ion est trop faible pour que ses déplacements puissent

être suivis avec certitude. On peut néanmoins supposer que sa formation se déroule suivant le mécanisme postulé pour l'homologue inférieur.

Le fait que l'abondance de cet ion soit maximale chez le pentaneditosylate-1,5 et qu'elle diminue fortement chez l'homologue supérieur pour disparaître ensuite chez les ditosylates à poids moléculaire plus élevé laisse supposer que la structure cyclique est favorisée. Son absence chez les homologues supérieurs peut en effet être attribuée à l'instabilité de telles structures comportant plus de sept atomes.

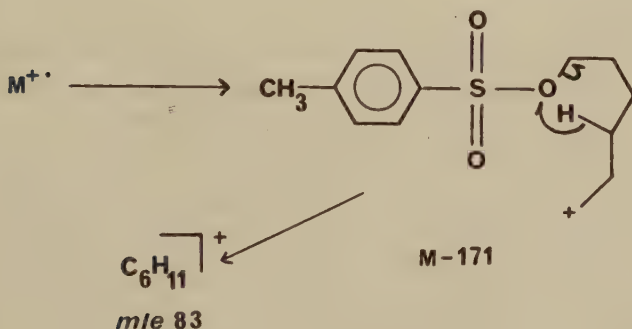
Formation des ions  $(C_n H_{2n-1})^+$ : Cet ion hydrocarboné est le pic de base des spectres des ditosylates ayant plus de quatre atomes de carbone dans leur chaîne aliphatique et reste un des ions les plus importants dans celui du butaneditosylate-1,4. Son déplacement est difficile à suivre chez les composés deutériés II et III. En effet, la présence d'un pic relativement grand à m/e 54 et celle d'autres, moins importants à m/e 56, 57 et 58 rend une étude quantitative rigoureuse impossible. On peut néanmoins observer que m/e 55 se déplace principalement vers m/e 59 dans le spectre du composé deutérié en  $\alpha, \alpha'$  et à m/e 58 dans celui du dérivé marqué en  $\beta, \beta'$ . L'atome H perdu provient donc en majeure partie de la position centrale de la chaîne.

L'ion  $(C_6 H_{11})^+$  qui apparaît à m/e 83 dans le spectre de l'hexaneditosylate-1,6 est par contre aisément repérable chez les dérivés deutériés. Ses déplacements sont représentés dans le tableau 28. D'après ces résultats, on voit que la position  $\gamma, \gamma'$  est la plus favorisée pour cette élimination ( $\sim 65\%$ ), suivie par la position  $\beta, \beta'$  ( $\sim 25\%$ ), et en dernier par la position

| m/e | IV<br>(%) | V<br>(%) | VI<br>(%) | VII<br>(%) |
|-----|-----------|----------|-----------|------------|
| 87  |           | 89,8     | 79,1      | 38         |
| 86  |           | 10,2     | 20,9      | 62         |
| 83  | 100       |          |           |            |

Tableau 28. Répartition de l'ion  $(C_6H_{11})^+$  dans les spectres des hexaneditosylates-1,6

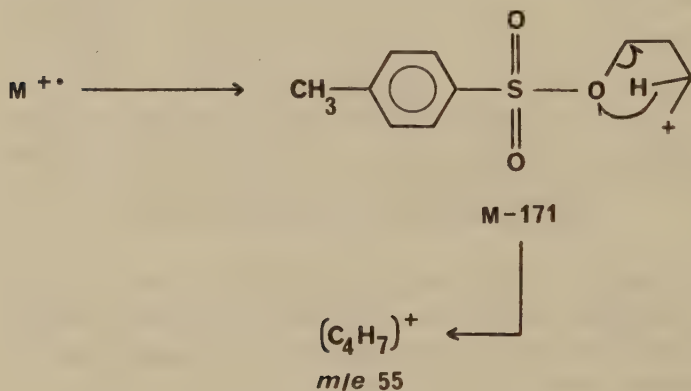
$\alpha, \alpha'$  ( $\sim 10\%$ ). Bien qu'aucun pic métastable ne vienne le confirmer, le précurseur de m/e 83 est sans doute  $(M-171)^+$ . Le mécanisme de fragmentation peut être représenté comme suit:



Le transfert préférentiel de l'hydrogène  $\gamma'$  est attribué à la possibilité de passer par un état de transition cyclique à six membres.

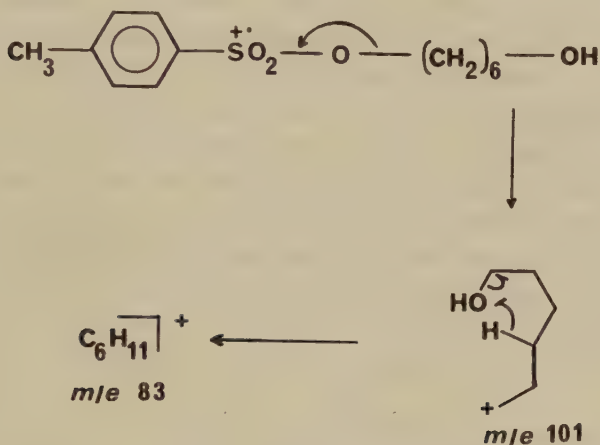
Chez le butaneditosylate-1,4, le transfert de l'atome H se fait par l'intermédiaire d'un cycle à cinq atomes, parce que la position  $\alpha'$  sur laquelle est loca-

lisée la charge positive peut difficilement expulser un radical hydrogène; la perte d'un tel radical par le site adjacent n'est pas soumise aux mêmes contraintes:



Chez les alcaneditosylates avec une chaîne de plus de six atomes de carbone, ainsi que chez tous les tosyloalcools étudiés, le mécanisme conduisant à cet ion  $(C_nH_{2n-1})^+$  est différent. Le précurseur est l'ion  $((CH_2)_nOH)^+$ , lequel a pour précurseur probable l'ion  $(M-154)^+$  dans le cas des ditosylates, et l'ion moléculaire dans le cas des tosyloalcools (voir schéma 1). Dans le cas du 1-tosylo-6-hexanol, l'ion  $((CH_2)_nOH)^+$  se déplace de quatre unités de masse, à m/e 105, dans les spectres de tous les dérivés deutériés. Il se forme donc par simple clivage de la liaison C-O. La perte d'une molécule d'eau à partir de cet ion donne m/e 83. On observe que l'hydrogène perdu avec le groupe hydroxyle provient en majeure partie de la position  $\gamma, \gamma'$ ; m/e 83 se déplace en effet à m/e 87 dans les spectres de IX et de X, tandis que dans celui du dernier dérivé on le retrouve en grande partie à m/e 86. Pour expliquer

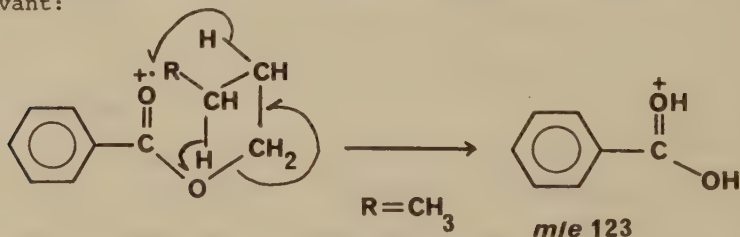
ce transfert préférentiel, on peut postuler à nouveau un intermédiaire cyclique à six centres, comme chez l'homologue ditosylé:



#### 2.4. Conclusions

La substitution des atomes d'hydrogène hydroxyliques d'un diol par des groupements p-toluènesulfoniques introduit une certaine sélectivité dans la fragmentation. C'est ainsi que l'on observe un ion moléculaire aisément discernable, ainsi que des ions caractéristiques abondants dus au groupement aromatique. La formation de certains de ces ions s'accompagne de transferts intramoléculaires d'atomes H. C'est ainsi que la formation des ions  $m/e\ 173$  et  $172$  nécessite le transfert de deux et respectivement d'un atome H du fragment neutre sur le fragment ionisé. Dans le cas des tosyloalcools, l'atome H capturé par l'ion  $m/e\ 172$  est hydroxylique, alors que  $m/e\ 173$  capte en plus de celui-ci un atome H de la chaîne de façon non spécifique. Dans le cas des ditosylates avec une chaîne aliphatique

contenant moins que cinq atomes de carbone, les hydrogènes capturés par ces deux ions semblent provenir aussi bien de la chaîne aliphatique que du groupe tosyle. Lorsque la chaîne s'allonge, la participation des atomes H aromatiques diminue considérablement et les hydrogènes aliphatiques tendent à suivre une répartition statistique. On peut comparer la formation de ces deux ions à celle de m/e 122 et 123 des benzoates d'alcyle. Dans une étude portant sur le benzoate de butyle /64/, Djerassi et Fenselau ont postulé que l'ion m/e 122 se forme par un mécanisme de Mac Lafferty, alors que m/e 123 se forme en très grande majorité selon le mécanisme suivant:



Ce dernier mécanisme ne se déroule pas de façon spécifique, et les auteurs ont constaté une participation apparente, quoique faible, des positions  $\alpha$  et  $\delta$  de la chaîne. Ils ont attribué ce phénomène à un fort effet isotopique défavorisant les positions  $\beta$  et  $\gamma$  lorsque ces dernières sont substituées par des atomes D. Plus récemment, dans une étude consacrée au benzoate de propyle /65/, Benoit et Harrison ont démontré que la formation de ces deux ions m/e 122 et 123 est en réalité non spécifique, et que les atomes H de chaque position de la chaîne participent réellement à la fragmentation. Les hypothèses d'effet isotopique et d'échange intramoléculaire avant la fragmentation sont donc à rejeter en ce qui concerne la formation de ces ions. Par analogie

on peut penser qu'un phénomène similaire se déroule avec les esters soufrés, les réactions étant encore moins spécifiques qu'avec les benzoates.

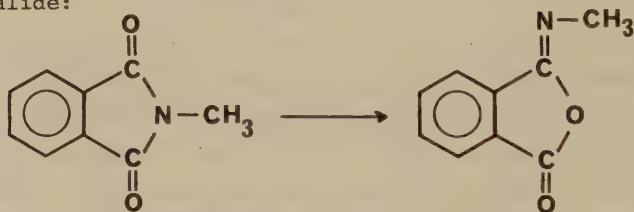
On observe par contre une spécificité totale lors de la formation des ions  $(M-172)^+$ ; chez les ditosylates, l'atome H expulsé provient toujours de la partie aromatique; chez le 1-tosylo-6-hexanol, il s'agit uniquement de l'atome H hydroxylique. La formation de cet ion chez ce dernier est équivalente à celle des ions de déshydratation des homologues dihydroxylés étudiés auparavant. Or, au contraire de ces derniers, cette fragmentation est totalement spécifique. Le groupe p-toluènesulfonique introduit donc une forte directivité dans la fragmentation par rapport au groupe hydroxyle.

Il est néanmoins intéressant de relever que malgré le facteur de stabilisation apporté par le noyau aromatique, les ions hydrocarbonés sont très importants, l'un d'eux donnant même le pic de base des spectres des ditosylates avec plus de quatre atomes de carbone dans leur chaîne. Ceci est dû à la stabilité des fragments neutres expulsés.

D. Spectrométrie de masse des alcanediphthalimides- $\alpha,\omega$

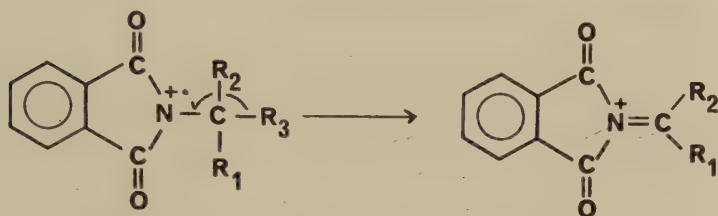
1. Généralités sur la fragmentation des phthalimides d'alcoyle

L'étude des phthalimides d'alcoyle /66-69/ et d'aryle /70,71/ a montré que si ces derniers exhibent une perte de  $\text{CO}_2$  à partir de l'ion moléculaire lorsqu'ils sont soumis à l'impact électronique, il n'en va pas de même avec les composés aliphatiques où seul le N-méthylphthalimide exhibe un tel ion. Aplin et Jones /67/ ont d'abord suggéré que cet ion pourrait être dû à une impureté contenue dans le N-méthylphthalimide, ou aussi à une isomérisation thermique en méthylimino-3 phthalide:

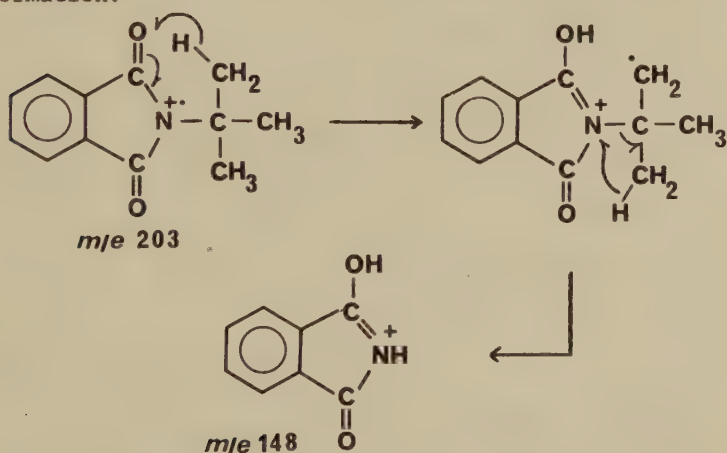


Ce dernier, de par sa structure, peut perdre facilement les éléments de  $\text{CO}_2$ . Des travaux ultérieurs /68/ les ont amené à exclure la présence d'une impureté et à admettre une isomérisation due à la fois à l'impact électronique et à un effet thermique. Anderson et coll. /72/ ont néanmoins démontré que cette isomérisation était uniquement due à l'impact électronique. Cette perte de  $\text{CO}_2$  à partir de l'ion moléculaire est par contre fréquente chez les phthalimides d'aryle, et elle implique le réarrangement préalable de la molécule. Aplin et Jones ont étudié les principaux ions issus de la fragmentation des alcanephthalimides ayant de un à quatre atomes de carbone dans leur chaîne

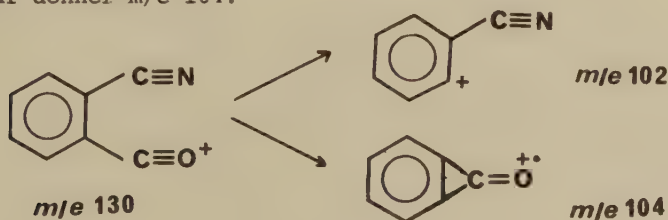
/67,68/. C'est ainsi que le pic de base de tous les composés étudiés provient du clivage  $\alpha$ :



On trouve également un ion important à  $m/e$  148, lequel implique un double transfert d'hydrogène pour sa formation:



Cet ion se déshydrate pour donner  $m/e$  130, lequel perd soit du monoxyde de carbone pour donner  $m/e$  102, soit CN pour donner  $m/e$  104:

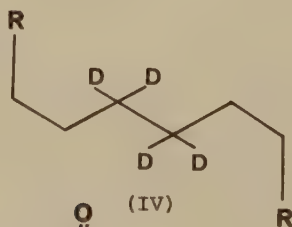
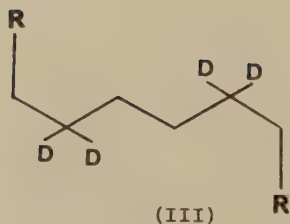
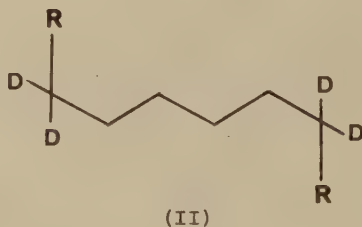
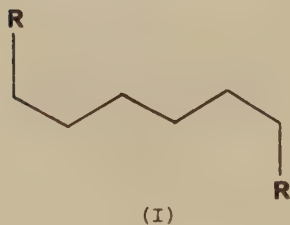


On retrouve tous ces ions dans chacun des spectres des alcanediphthalimides étudiés.

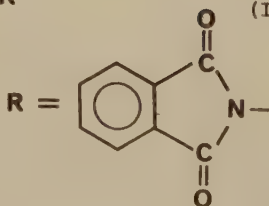
## 2. Etude des alcanediphthalimides- $\alpha,\omega$

Nous avons étudié la fragmentation des alcanediphthalimides- $\alpha,\omega$  aliphatiques possédant de trois à sept atomes de carbone dans leur chaîne hydrocarbonée. Les dérivés deutériés II, III et IV de l'hexanediphthalimide-1,6 (I), représentés ci-dessous, nous ont permis de mettre en évidence quelques voies de fragmentation intéressantes et inattendues.

### Composés synthétisés



avec



## 2.1. Partie expérimentale

### a) Synthèses

Tous les dérivés, deutériés ou non, ont été obtenus par action du phthalimide de potassium en léger excès sur les ditosylates correspondants mis en solution dans le diméthylformamide (DMF). On laisse refluer le mélange deux heures à  $120^{\circ}\text{C}$ , puis on refroidit et on ajoute 50 ml d'eau. On extrait plusieurs fois avec du chloroforme, et après avoir combiné les extraits organiques, on les lave avec de l'eau afin de faire disparaître le DMF de la phase organique. Après séchage sur  $\text{MgSO}_4$  et évaporation du solvant, on obtient l'alcanediphthalimide désiré. La recristallisation dans l'acide acétique permet de purifier les composés.

### b) Enregistrement des spectres

Basse résolution: appareil  $\text{CH}_4$   
source:  $150^{\circ}\text{C}$

introduction directe:  $T_{\text{int}}^{\circ} = 180^{\circ}\text{C}$   
pour les composés I à IV.

Haute résolution: appareil SM-1B  
source:  $200^{\circ}\text{C}$

introduction directe:  $T_{\text{int}}^{\circ} = 180^{\circ}\text{C}$   
pour les composés I à IV

$= 160^{\circ}\text{C}$

pour le pentanediphthalimide-1,5

$= 155^{\circ}\text{C}$

pour le butanediphthalimide-1,4

$= 145^{\circ}\text{C}$

pour le propanediphthalimide-1,3

## 2.2. Généralités sur la fragmentation des alcanediphthalimides- $\alpha,\omega$

Les spectres de masse des alcanediphthalimides- $\alpha,\omega$  ayant de trois à sept atomes de carbone sont représentés sur les figures 36 à 39. L'ion moléculaire est abondant; il représente d'ailleurs le pic de base du propanediphthalimide-1,3. Dans les spectres des autres composés, le pic de base se trouve à  $m/e$  160, qui est l'ion méthylènediphthalimide issu du clivage  $\alpha$  des phthalimides d'alcoyle. On trouve également des ions assez intenses correspondants aux clivages  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$  etc, se produisant avec ou sans transfert d'hydrogène. Chez tous les composés, l'ion de plus haute masse de cette série apparaît à une masse donnée par la relation suivante:

$$m/e (X) = 160 + n \times 14 - 1$$

avec  $n$  = nombre de  $\text{CH}_2$  de la chaîne

L'abondance relative de cet ion varie de 1,9% à 4,9% (voir le tableau 29). Il correspond à l'expulsion d'un fragment de 133 unités de masse à partir de  $M^+$ , ce qui est inférieur au groupement phthalimide lui-même, lequel représente 146 unités de masse. Ceci nécessite donc une fragmentation de ce groupement et la rétention d'une partie de celui-ci sur la partie ionisée, voire même un réarrangement squelettique entre la partie aromatique et la chaîne aliphatique. Une étude des dérivés deutériés de l'hexanediphthalimide-1,6 est nécessaire pour répondre à cette question de manière satisfaisante.

On trouve dans tous les spectres des diphthalimides- $\alpha,\omega$  ayant plus de trois atomes de carbone dans leur chaîne, des ions apparaissant entre l'ion moléculaire

et l'ion  $(M-71)^+$ . Bien que de faible abondance ( $\sim 1\%$ ), ils sont aisément discernables, car ils apparaissent dans une région du spectre où le bruit de fond est faible; leur étude est intéressante dans la mesure où ces ions sont caractéristiques des substances étudiées; de plus, ils nécessitent pour leur formation des réarrangements squelettiques et des transferts d'hydrogène. C'est ainsi que l'on observe des ions de déshydratation (tableau 29), lesquels impliquent la migration d'atomes H de la chaîne sur un des atomes d'oxygène du reste phthalimide. Dans le spectre du butanediphthalimide-1,4, on trouve un ion correspondant à l'expulsion de monoxyde de carbone à partir de  $M^+$ , alors que chez l'homologue supérieur cet ion est accompagné par un autre dû à la perte de CHO. Dans les spectres des deux composés les plus lourds, seul subsiste ce dernier. On n'observe par contre chez aucune des substances étudiées d'ions  $(M-CO_2)^+$ , tout comme chez les monophthalimides correspondants. Un autre ion intéressant est celui qui apparaît à m/e  $(M-71)^+$ . Il résulte nécessairement d'un réarrangement important et l'étude des composés marqués permet de proposer un mécanisme de fragmentation.

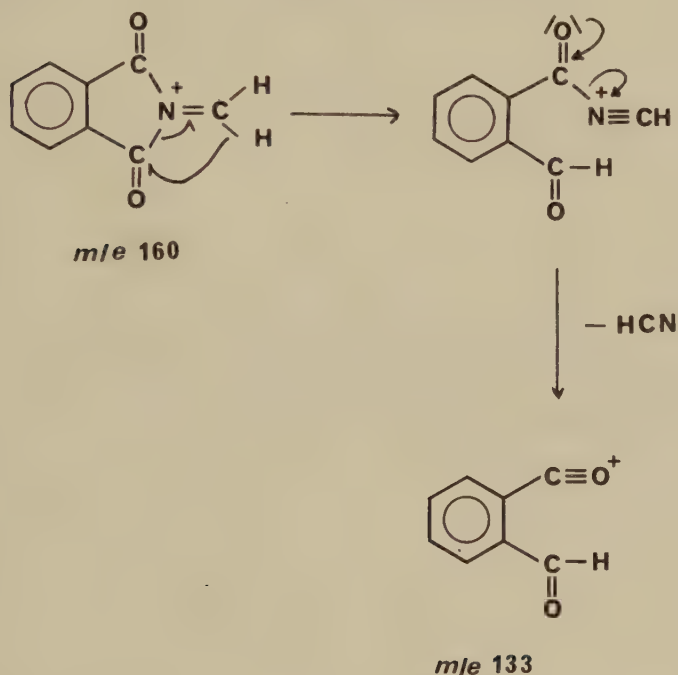
On retrouve dans tous les spectres étudiés l'ion classique m/e 148 des phthalimides d'alcoyle, puisque chez tous nos composés la chaîne hydrocarbonée est assez longue pour permettre le double transfert d'hydrogène lui donnant naissance. Les ions m/e 132, 130, 104 et 102 déjà mis en évidence par Aplin et Jones /67,68/ se retrouvent également dans les spectres de tous les composés disubstitués.

Par contre, on observe en plus des ions m/e 133 et 117, lesquels n'ont pas été discutés dans les études précédentes portant sur les phthalimides d'alcoyle.

| Composés                  | M <sup>+</sup><br>m/e int.<br>rel. | M-H <sub>2</sub> O<br>m/e int.<br>rel. | M-CO<br>m/e int.<br>rel. | M-HCO<br>m/e int.<br>rel. | M-71<br>m/e int.<br>rel. | X<br>m/e int.<br>rel. | m/e 160<br>int.<br>rel. | m/e 133<br>int.<br>rel. | m/e 117<br>int.<br>rel. |
|---------------------------|------------------------------------|----------------------------------------|--------------------------|---------------------------|--------------------------|-----------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| Propanedi-phthalimide-1,3 | 334 100                            |                                        |                          |                           |                          | 201 1,4               | 67,9                    | 8,5                     | 3,5                     |
| Butanedi-phthalimide-1,4  | 348 65,8                           | 330 1                                  | 320 0,3                  |                           | 277 0,4                  | 215 4,9               | 100                     | 8                       | 0,9                     |
| Pentanediphthalimide-1,5  | 362 86,4                           | 344 2,4                                | 334 0,2                  | 333 0,2                   | 291 0,2                  | 229 2,7               | 100                     | 12                      | 2,4                     |
| Hexanedi-phthalimide-1,6  | 376 83,2                           | 358 1,8                                |                          | 347 0,5                   | 305 0,7                  | 243 4,2               | 100                     | 6,1                     | 1,1                     |
| Heptanediphthalimide-1,7  | 390 44,4                           | 372 0,6                                |                          | 360 0,5                   | 319 0,4                  | 257 2,7               | 100                     | 7,7                     | 1,3                     |

Tableau 29. Répartition des ions caractéristiques des alcanediphthalimides- $\alpha,\omega$

La présence d'un pic métastable à  $m^*=110,6$  montre que l'ion parent de  $m/e$  133 est l'ion  $m/e$  160, issu lui-même du clivage  $\alpha$ . Ce dernier perd ainsi HCN:



Les spectres des composés marqués permettent d'étudier la formation de  $m/e$  117. Nous avons représenté dans le tableau 29 les intensités relatives des ions les plus caractéristiques des alcanediphthalimides- $\alpha, \omega$ .

PROPANEDIPHTHALIMIDE-1,3

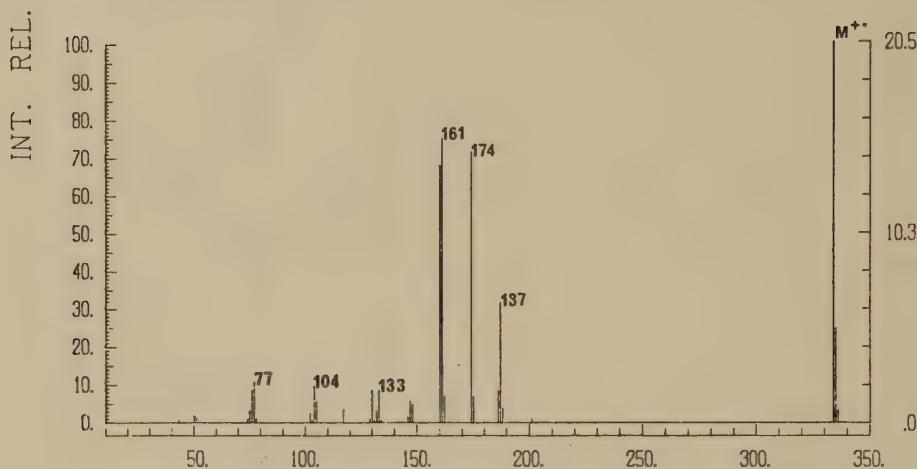


Figure 36. Spectre de masse du propanediphtalimide-1,3 à 70 eV

BUTANEDIPHTHALIMIDE-1,4

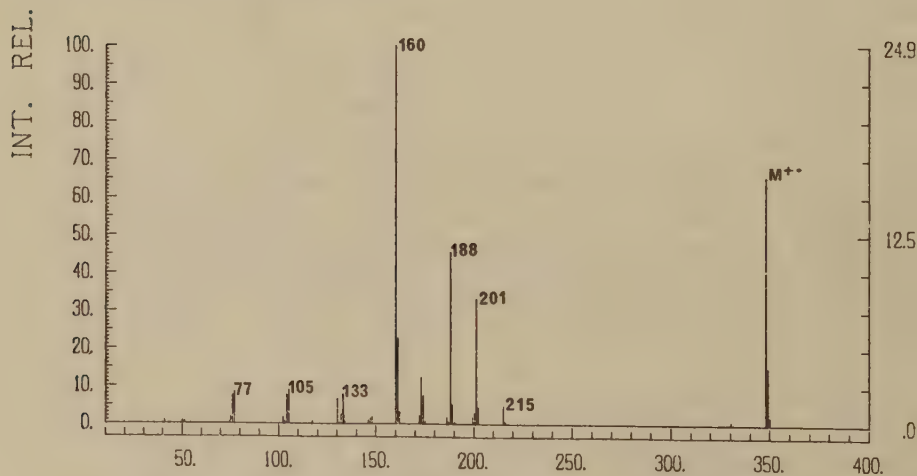


Figure 37. Spectre de masse du butanediphtalimide-1,4 à 70 eV

# PENTANEDIPHTHALIMIDE-1,5

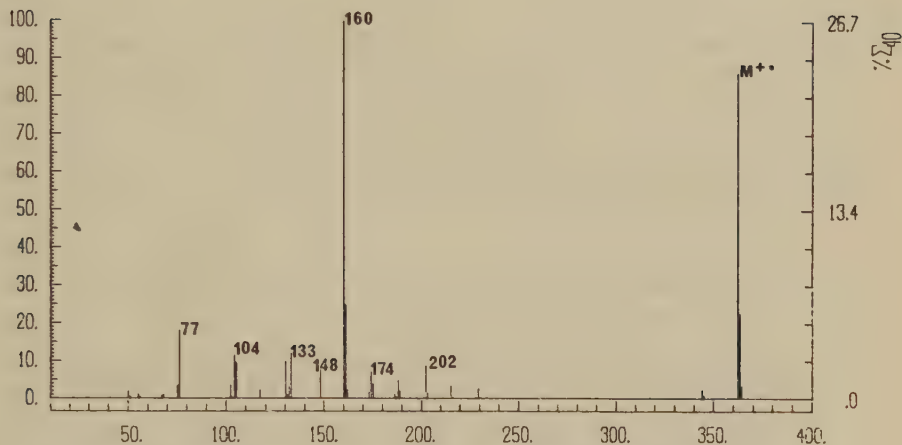


Figure 38. Spectre de masse du pentanediphthalimide-1,5 à 70 eV

# HEPTANEDIPHTHALIMIDE-1,7

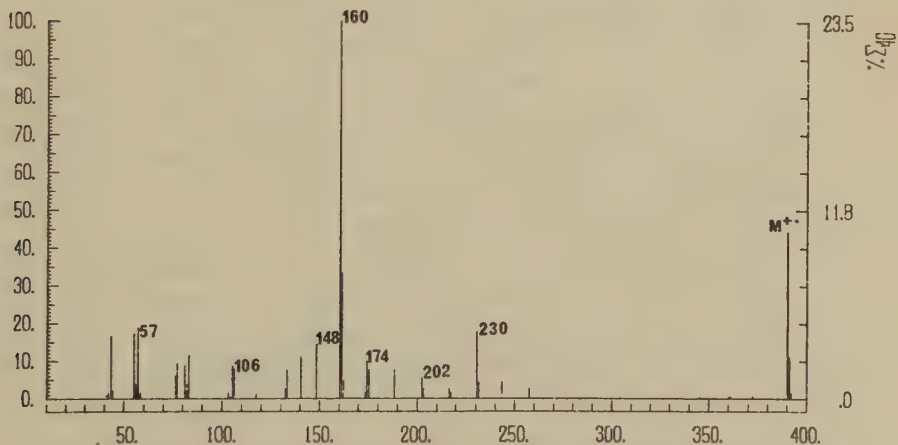


Figure 39. Spectre de masse de l'heptanediphthalimide-1,7 à 70 eV

### 2.3. Détail de la fragmentation de l'hexanediphthalimide-1,6

Les spectres de masse de l'hexanediphthalimide-1,6 (I) et de ses dérivés deutériés II à IV, enregistrés à 70 eV, sont rassemblés dans les figures 40 à 43. La zone située entre m/e 300 et l'ion moléculaire, ce dernier non compris, a été amplifiée dix fois à cause de la faible abondance des ions de cette région.

Ions de déshydratation: On trouve dans le spectre de l'hexanediphthalimide-1,6 (I) des ions de faible intensité avec m/e 359 et 358; il s'agit de la perte de OH<sup>•</sup> et respectivement de H<sub>2</sub>O à partir de M<sup>†</sup>. On retrouve ces ions répartis entre m/e 361 et 363 dans le spectre de II, alors que dans ceux de III et de IV il vient s'ajouter un pic à m/e 360. Les valeurs exactes des déplacements, en tenant compte du pic isotopique et du pourcentage de deutération, sont données dans le tableau 30. On peut calculer à l'aide de ces valeurs les participations relatives des divers sites de la chaîne à la formation de ces ions de déshydratation. Comme on peut le constater d'après les abondances relatives des ions m/e 363 qui sont très proches dans les spectres des trois substances deutériées, l'atome H éliminé lors de l'expulsion de OH<sup>•</sup> provient aléatoirement de l'une quelconque des positions de la chaîne aliphatique (pour les valeurs exactes, voir le tableau 31). Ce manque de spécificité indique que le mécanisme de fragmentation se déroule suivant une cinétique lente. L'ion (M-H<sub>2</sub>O)<sup>†</sup> montre une légère préférence pour l'élimination des hydrogènes en provenance du centre de la chaîne, mais la participation des autres sites reste importante. Ce manque de spécificité exclut que cette déshydratation soit d'origine thermique.

# HEXANEDIPHTHALIMIDE-1,6

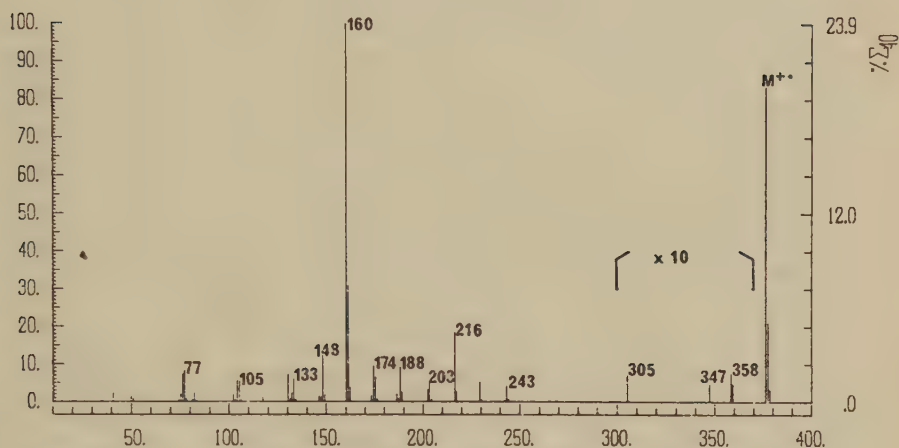


Figure 40. Spectre de masse de l'hexanediphtalimide-1,6 (I) à 70 eV

# HEXANEDIPHTHALIMIDE-1,6 (1,1,6,6-D<sub>4</sub>)

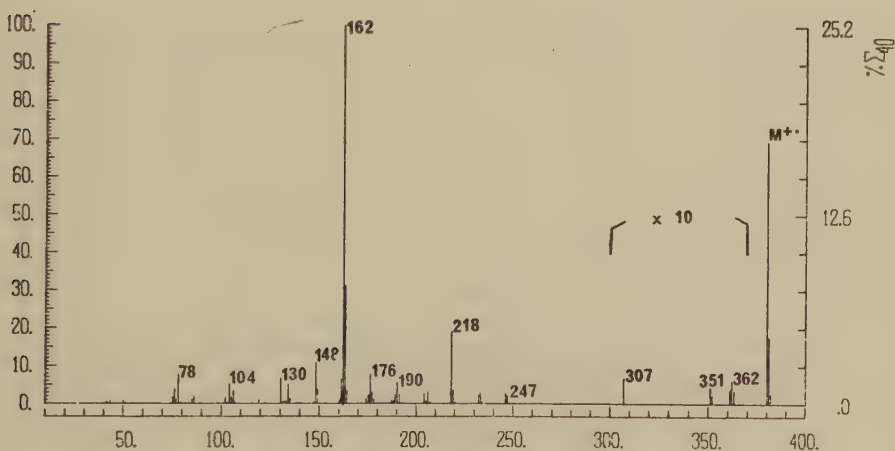


Figure 41. Spectre de masse de l'hexanediphtalimide-1,6 (1,1,6,6-d<sub>4</sub>) (II) à 70 eV

HEXANEDIPHTHALIMIDE-1,6 (2,2,5,5-D<sub>4</sub>)

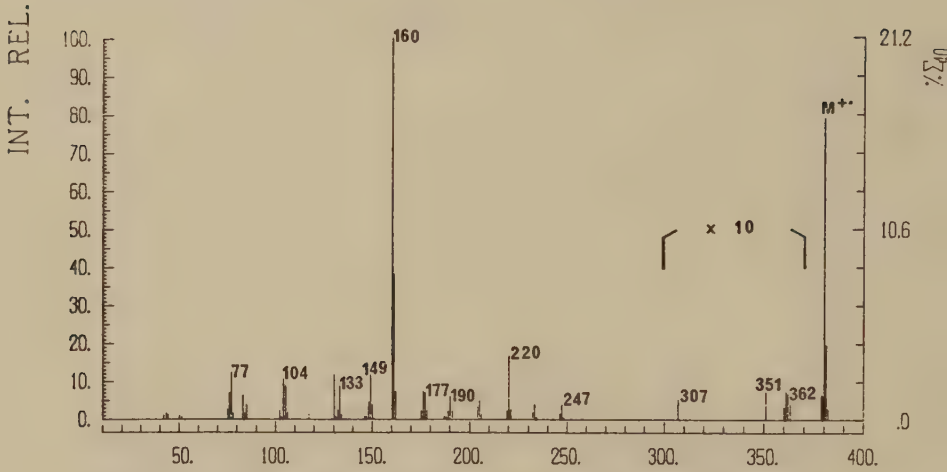


Figure 42. Spectre de masse de l'hexanediphthalimide-1,6 (2,2,5,5-d<sub>4</sub>) (III) à 70 eV

HEXANEDIPHTHALIMIDE-1,6 (3,3,4,4-D<sub>4</sub>)

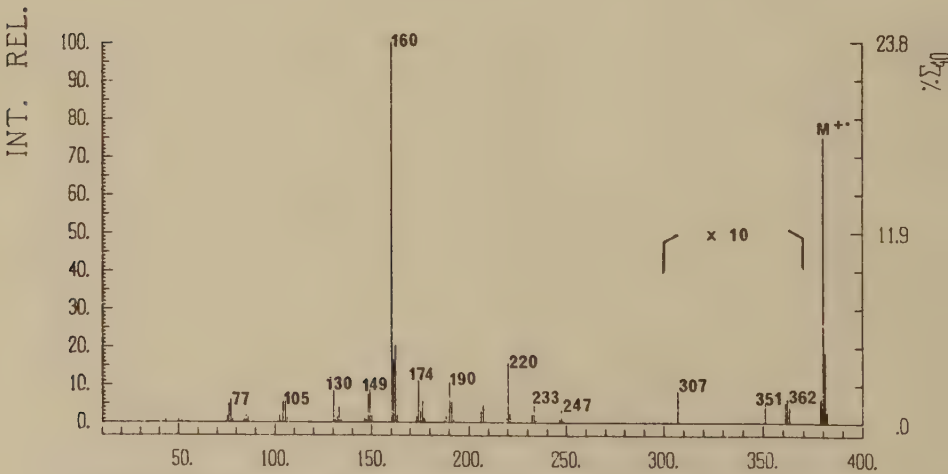


Figure 43. Spectre de masse de l'hexanediphthalimide-1,6 (3,3,4,4-d<sub>4</sub>) (IV) à 70 eV

| Composé | m/e 358 | m/e 359 | m/e 360 | m/e 361 | m/e 362 | m/e 363 |
|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| I       | 73      | 27      |         |         |         |         |
| II      |         |         |         | 36      | 44      | 20      |
| III     |         |         | 9       | 40      | 33      | 18      |
| IV      |         |         | 6       | 34      | 40      | 20      |

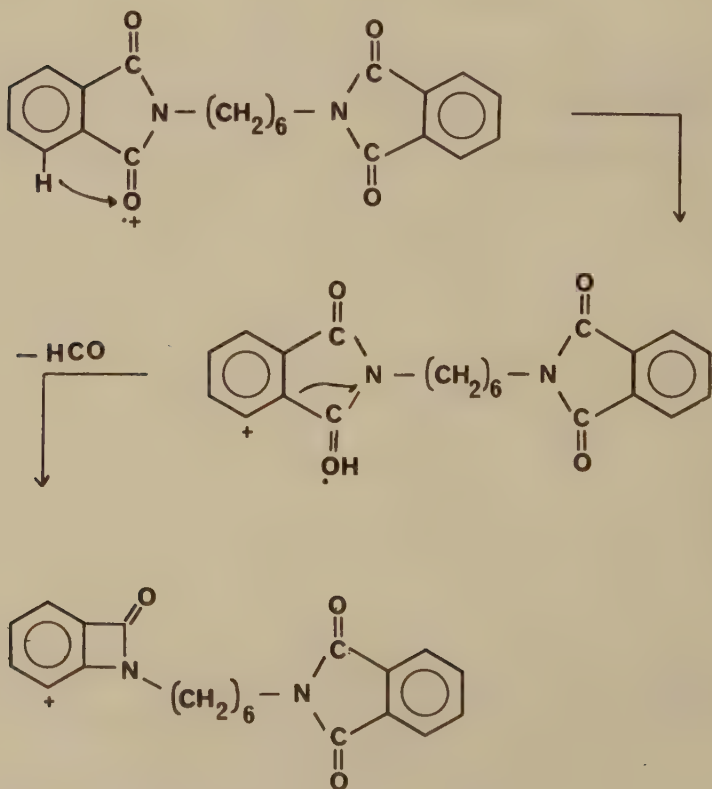
Tableau 30. Répartition des ions de déshydratation chez l'hexanediphthalimide-1,6 et ses dérivés deutériés. (%  $\Sigma_{(358-363)}$ )

| Fragment expulsé | Origine des atomes H  | % $\Sigma_{358 \rightarrow 363}$ | Importance relative |
|------------------|-----------------------|----------------------------------|---------------------|
| OH <sup>•</sup>  | H $\alpha, \alpha'$   | 7                                | 30,4                |
|                  | H $\beta, \beta'$     | 9                                | 39,2                |
|                  | H $\gamma, \gamma'$   | 7                                | 30,4                |
|                  |                       | $\Sigma_1^a = 23$                | $\Sigma = 100$      |
| H <sub>2</sub> O | 1 H $\alpha, \alpha'$ | 18                               | 25,7                |
|                  | 1 H $\beta, \beta'$   | 20                               |                     |
|                  | 2 H $\beta, \beta'$   | 9                                | 41,4                |
|                  | 1 H $\gamma, \gamma'$ | 17                               |                     |
|                  | 2 H $\gamma, \gamma'$ | 6                                | 32,9                |
|                  |                       | $\Sigma_2^a = 70$                | $\Sigma = 100$      |

Tableau 31. Participation des divers sites de la chaîne à la formation des ions (M-OH)<sup>+</sup> et (M-H<sub>2</sub>O)<sup>+</sup> chez l'hexanediphthalimide-1,6

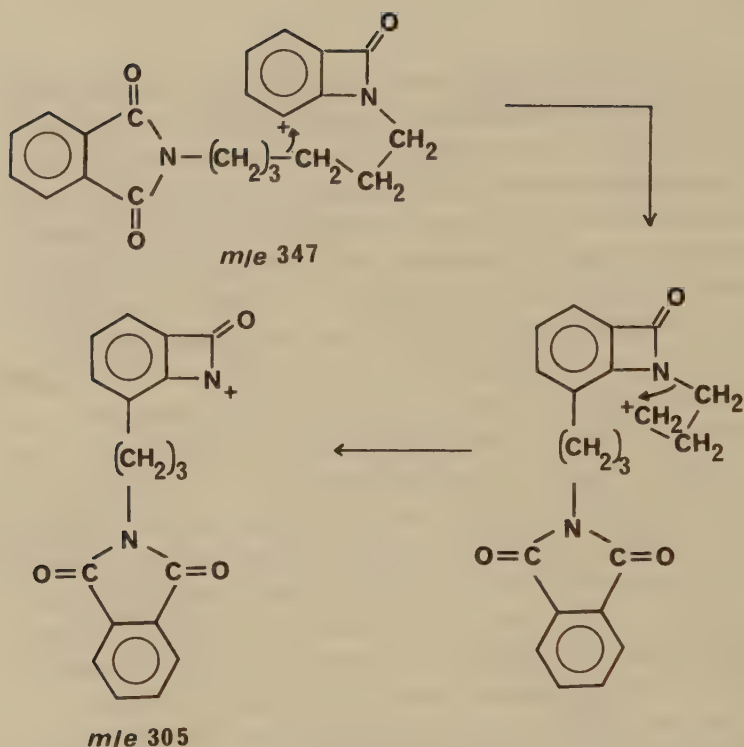
a: la somme  $\Sigma = \Sigma_1 + \Sigma_2 = 93\% < 100\%$  provient certainement de l'effet isotopique agissant dans les composés deutériés

Ions  $(M-HCO)^+$  et  $(M-71)^+$ : L'ion  $(M-HCO)^+$  apparaît à  $m/e$  347 dans le spectre de I et se déplace quantitativement à  $m/e$  351 dans ceux des trois produits marqués. L'hydrogène éliminé ne peut être que d'origine benzénique, ce qui est surprenant. On peut supposer que la première étape consiste en un transfert hétérolytique de l'atome H aromatique adjacent sur l'atome O du groupe carbonyle expulsé. La double rupture de la liaison C-N et C-benzène conduit ainsi à  $(M-29)^+$ :



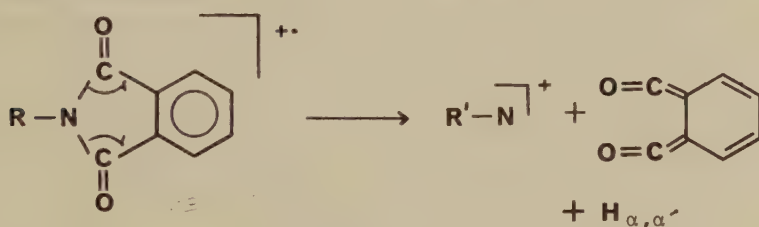
$m/e$  347

Comme on l'a déjà signalé dans la partie consacrée à la série des alcanediphthalimides- $\alpha,\omega$ , l'ion  $(M-71)^+$  se retrouve dans tous les spectres des composés étudiés, hormis le plus petit. Les mesures prises en haute résolution ont montré que le fragment expulsé correspond, quelle que soit la longueur de la chaîne, à la formule brute  $(C_4H_7O)$ . Dans le spectre de I, cet ion apparaît à  $m/e$  305, alors que chez les dérivés deutériés II, III et IV on le trouve à  $m/e$  307. La moitié de la chaîne hydrocarbonée est donc perdue lors de la fragmentation, c'est-à-dire qu'un fragment  $(C_3H_6)$  est expulsé. Il reste ainsi un fragment  $(HCO)$  à éliminer pour arriver à  $m/e$  305. D'après les déplacements de masse, le dernier atome d'hydrogène éliminé est forcément d'origine aromatique. Par conséquent, l'ion  $(M-71)^+$  est certainement issu de  $m/e$  347, bien qu'aucun pic métastable ne vienne le confirmer. Cette fragmentation passe par un réarrangement squelettique important puisqu'il y a perte de trois unités méthyléniques et conservation des deux groupes phthalimides dans l'ion formé. Dans le cas de l'hexanediphthalimide-1,6, il doit se produire une rupture au milieu de la molécule avec migration de la partie neutre sur le site positif du cycle benzénique ionisé. L'élimination des trois groupes méthyléniques restant conduit finalement à l'ion  $(M-71)^+$ . Nous postulons un état de transition cyclique à six membres pour ce réarrangement squelettique, parce que l'on observe toujours la perte de trois groupes méthylènes, quelle que soit la longueur de la chaîne si cette dernière compte au moins quatre carbones. Malgré la complexité de ce réarrangement, la spécificité des atomes d'hydrogène éliminés montre que le mécanisme suit une cinétique très rapide, au contraire des ions de déshydratation:



Double rupture au niveau de l'atome d'azote conduisant à l'ion  $(M-133)^+$ : Cet ion est sans doute le plus remarquable du spectre puisque sa formation entraîne la rupture des deux liaisons carbonyle-azote de l'un des groupements phthalimides. Cette rupture n'a jusqu'à présent jamais été mise en évidence dans les études portant sur les imides cycliques. Dans le spectre de l'hexanediphthalimide-1,6, cet ion  $(M-133)^+$  apparaît à *m/e* 243, et il se déplace pour plus de la moitié à *m/e* 246 dans celui de II. Par contre, seule une faible portion du courant ionique se déplace à cette masse dans le spectre des deux autres dérivés marqués, la

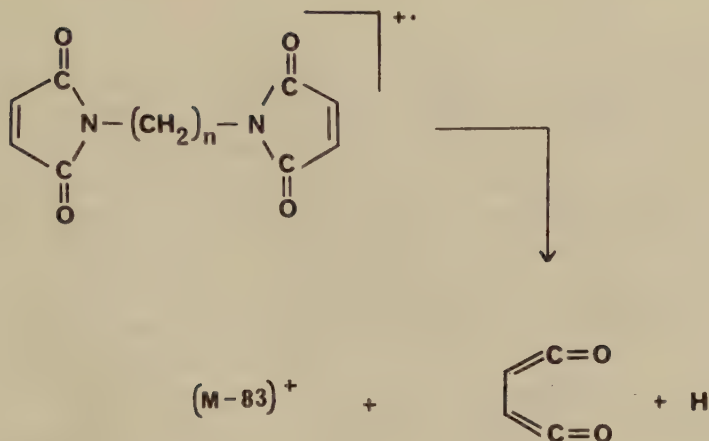
majorité se retrouvant à m/e 247 (tableau 32). Par conséquent, un seul atome H de la chaîne aliphatique est éliminé au cours de la fragmentation. L'ion (M-133)<sup>+</sup> est ainsi issu de l'expulsion du cycle aromatique et de ses deux groupes carbonyles à partir de l'ion moléculaire, avec perte simultanée d'un atome H de la chaîne provenant d'une des deux positions terminales en α,α'. Ceci suppose une rupture des deux liaisons de l'azote avec les carbonyles, et la formation d'un ion comportant un atome d'azote non substitué. Cette rupture est facilitée par le fait que le fragment neutre expulsé peut se stabiliser grâce à la présence d'une double liaison en position α par rapport aux deux groupes carbonyles:



| Composé | (M-133) <sup>+</sup> |          | (M-134) <sup>+</sup> |          |
|---------|----------------------|----------|----------------------|----------|
|         | m/e                  | int.rel. | m/e                  | int.rel. |
| I       | 243                  | 100      |                      |          |
| II      | 247                  | 34       | 246                  | 66       |
| III     | 247                  | 87       | 246                  | 13       |
| IV      | 247                  | 82       | 246                  | 18       |

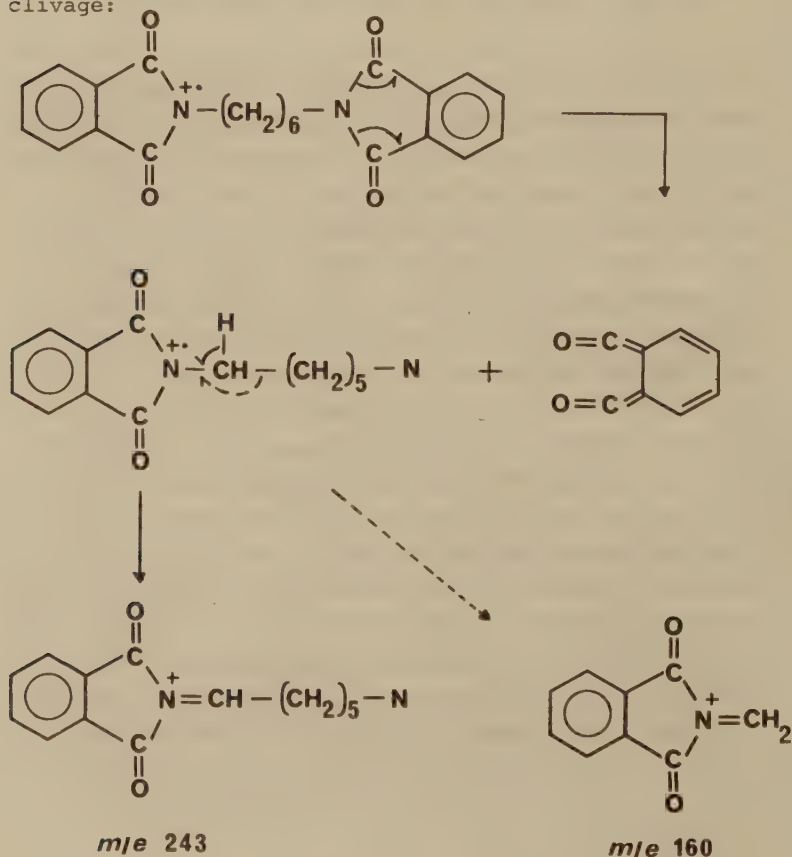
Tableau 32. Répartition des ions (M-133)<sup>+</sup> dans les spectres de l'hexanediphthalimide-1,6 et de ses dérivés deutériés

La formation de  $(M-133)^+$  se produit probablement directement à partir de l'ion moléculaire et non pas à partir d'un des fragments  $(M-HCO)^+$  ou  $(M-CO)^+$ , car le propanediphthalimide-1,3, qui n'exhibe aucun de ces deux derniers ions dans son spectre, montre néanmoins aussi un ion  $(M-133)^+$ . On peut se demander si le facteur qui dirige la fragmentation est la présence de deux groupements phthalimides dans la molécule. A cet effet nous avons synthétisé le 1-phthalimido-6-hexanol, dans le spectre duquel cet ion devrait apparaître à  $m/e$  114. Or ce dernier en est totalement absent. Comme le groupement alcool n'est pas un bon stabilisateur de la charge positive, surtout comparé au groupement phthalimide, l'absence de ce pic n'est pas suffisante pour conclure à la nécessité des deux groupements phthalimides. C'est pourquoi nous avons synthétisé un autre composé, qui, lui, possède un deuxième groupe qui stabilise bien la charge positive; il s'agit du 1-phényle-5-phthalimidopentane. Or l'ion  $(M-133)^+$  est également absent de son spectre. On peut donc affirmer que c'est la présence de deux groupes phthalimides sur une même chaîne qui est la condition nécessaire et suffisante à la formation de cet ion. Les études entreprises sur les imides cycliques autres que les phthalimides, les succinimides /73/ et analogues /74/ et plus particulièrement les maléimides et bis-maléimides /75/, n'ont pas mis en évidence la formation d'un ion analogue. Pourtant en examinant les spectres de masse des alcanedimaléimides- $\alpha, \omega$  publiés par Feast et coll. /75/, on observe dans tous les spectres des composés ayant de quatre à huit atomes de carbone dans leur chaîne, la présence d'ions équivalents à ceux des diphthalimides, qui apparaissent à la masse  $(M-83)^+$ :

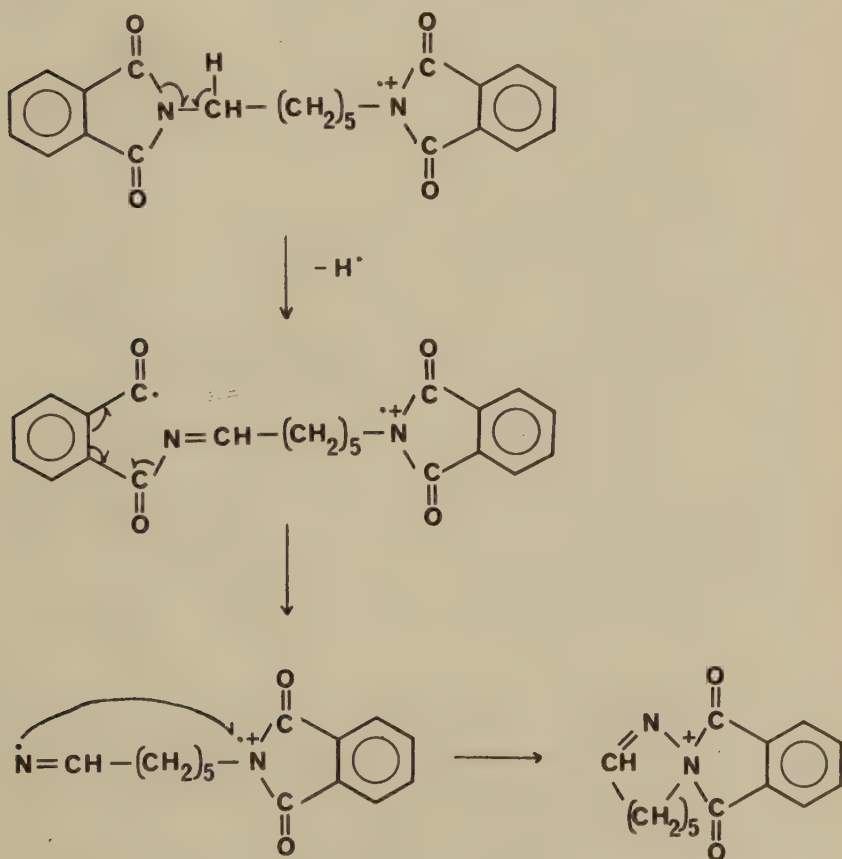


On peut en conclure que la présence de deux groupes imides cycliques insaturés en  $\alpha$  des carbonyles conduit à ce type de fragmentation. Comme cette dernière ne se produit pas lorsqu'un seul de ces groupes est présent, cela signifie que la charge positive n'est pas localisée sur l'azote qui subit la double rupture, car dans ce cas rien ne s'opposerait à cette fragmentation chez les monophthalimides d'alcoyle. Le fait que l'hydrogène expulsé au cours de la fragmentation soit d'origine aliphatique est bien la preuve que cet ion est issu de  $M^+$ . Comme c'est principalement un atome H  $\alpha$  ou  $\alpha'$  qui est expulsé, on peut raisonnablement en déduire que la participation apparente des autres sites de la chaîne est due en réalité à un échange intramoléculaire précédant la fragmentation. La molécule deutériée étant symétrique, on ne sait pas si c'est la position en  $\alpha$  de l'azote ionisé ou celle en  $\alpha'$  qui est concernée par la fragmentation. Si c'est la position adjacente au site ionisé, l'élimination de l'hydrogène aboutit à la formation d'une double liaison et à la

disparition de l'espèce radicalaire, ce qui correspond à un clivage  $\alpha$ . Comme un tel clivage est à priori moins favorisé que le clivage de la liaison  $C\alpha - C\beta$ , on peut penser que ce dernier se déroule également et donne naissance à un ion beaucoup plus intense que  $(M-133)^+$ . L'ion issu de cette fragmentation devrait apparaître à  $m/e$  160, et ce pic est bien l'ion le plus intense du spectre de I puisqu'il dépasse de vingt fois environ  $m/e$  243. Ces deux ions sont par conséquent certainement issus du même mécanisme de fragmentation primaire, la différence se situant au niveau du second clivage:



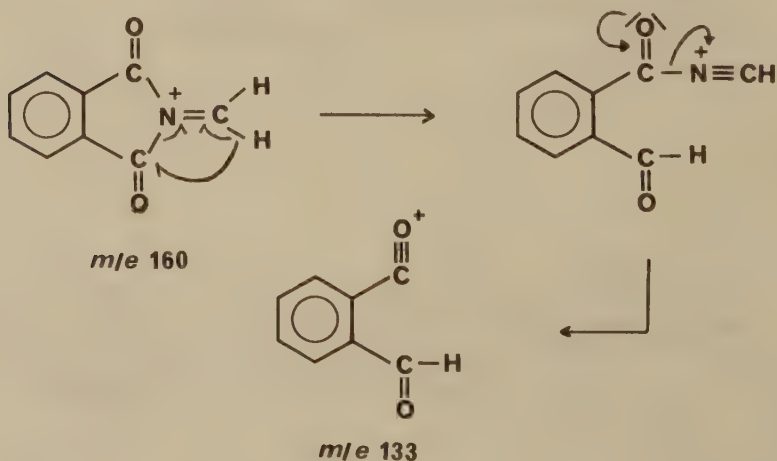
La seconde hypothèse que l'on pourrait formuler pour la genèse de cet ion fait intervenir la perte de l'atome H en  $\alpha'$  de celui d'azote ionisé. Dans ce cas, la coupure des deux liaisons C-N conduit à un hétéroatome neutre radicalaire, alors que l'atome d'azote ionisé est déjà sous forme radicalaire. Une espèce biradicalaire étant peu stable, seule une cyclisation permet de stabiliser l'ion ainsi formé:



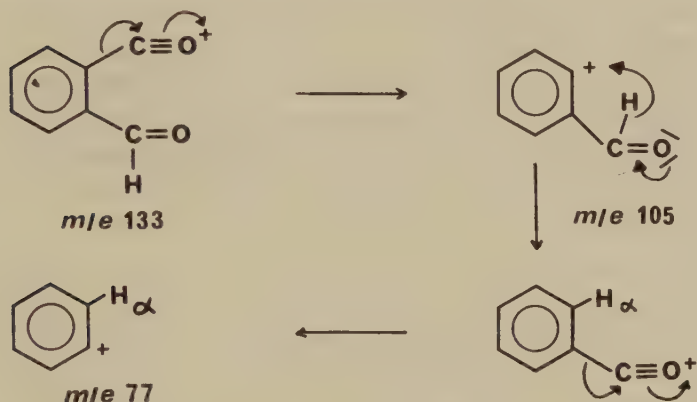
*m/e* 243

Géométriquement la formation d'un tel cycle est peu favorable. De plus, une cyclisation de ce type devrait désavantager aussi bien les petits cycles que les grands, ce qui n'est pas le cas. En effet, on observe un ion  $(M-133)^+$  aussi bien chez les composés ayant trois atomes de carbone dans leur chaîne que chez ceux en possédant sept ou huit. Tous ces faits montrent que c'est la première hypothèse qui doit probablement correspondre à la réalité.

Ions m/e 133, 105 et 77: La présence d'un grand pic métastable à  $m^*=110,6$  attribue le pic de base m/e 160 comme précurseur de m/e 133. Les mesures prises en haute résolution montrent que sa formule brute correspond à  $C_8H_5O_2$ , ce qui signifie que m/e 160 expulse une molécule de HCN pour donner m/e 133. Cet ion se déplace quantitativement à m/e 134 dans le spectre du composé deutérié en  $\alpha, \alpha'$ , alors que dans ceux des deux autres il reste à m/e 133. L'atome H éliminé est, comme on pouvait s'y attendre un des deux atomes H  $\alpha$ :



L'ion  $m/e$  105 est issu de  $m/e$  133, comme le montre la présence d'un pic métastable à  $m^*=82,9$ , et se déplace totalement à  $m/e$  106 dans le spectre de II. Cet ion  $m/e$  105 se décompose ensuite par perte d'une seconde molécule de CO pour donner l'ion  $m/e$  77, lequel se déplace à  $m/e$  78 dans le spectre de II:

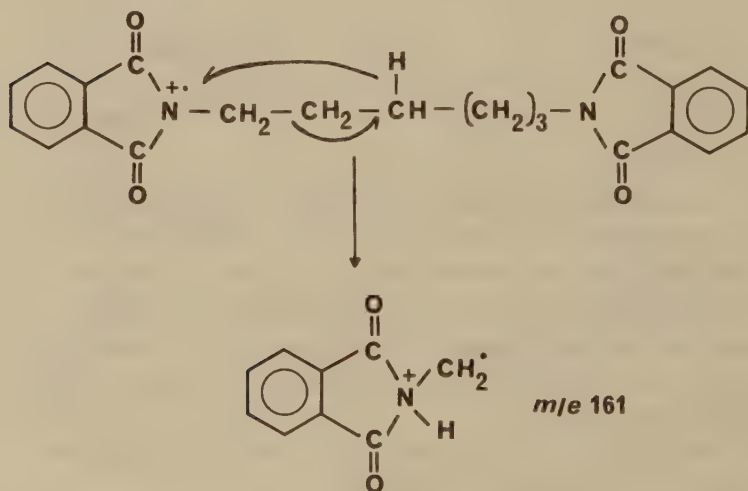


La décomposition successive de  $m/e$  160 permet ainsi de transférer un atome H  $\alpha$  sur le cycle benzénique. Ceci explique la présence de  $m/e$  77 dans le spectre de l'hexanediphthalimide-1,6, présence surprenante puisque cet ion contient cinq atomes d'hydrogène, alors que le cycle aromatique en comptait à l'origine seulement quatre.

On trouve un pic métastable à  $m^*=55,5$  qui indique que  $m/e$  76 provient de  $m/e$  104.

Ions  $m/e$  161 et 117: La présence d'un pic important à  $m/e$  161 dans les spectres de tous les phthalimides étudiés a retenu notre attention, car son intensité est de loin supérieure à celle du pic isotopique dû à  $m/e$  160. C'est ainsi que dans le spectre de l'hexane-

diphthalimide-1,6, ce pic représente le 30,9% de  $m/e$  160 dont seuls 9,9% peuvent être attribués au pic isotopique de  $m/e$  161. La formule élémentaire de cet ion est  $C_9H_7NO_2^+$ , ce qui correspond à l'ion N-méthylephthalimide. Il se déplace à  $m/e$  163 dans le spectre de II, à  $m/e$  162 dans celui de IV, alors qu'il reste à  $m/e$  161 dans celui de III. Ceci montre qu'il est issu du clivage en  $\alpha$  de l'azote, avec transfert d'un atome H  $\gamma$  ou  $\gamma'$  sur le fragment ionisé. La même fragmentation a été observée chez le N-butylesuccinimide et le N-propylesuccinimide /73/. Par analogie avec ces composés, nous admettons que c'est un atome H  $\gamma$  plutôt que  $\gamma'$  qui est transféré:



L'ion  $(M-CO_2)^+$ , qui a fait l'objet de nombreuses discussions quant à sa genèse et à son absence chez les phthalimides ayant plus d'un atome de carbone dans leur chaîne, apparaît à  $m/e$  117 dans le spectre du N-méthylephthalimide /66,68,69,72/. Or nous trouvons dans

les spectres de nos trois composés un ion d'abondance relativement faible (voir tableau 29) à cette masse. Les mesures effectuées en haute résolution ont montré que sa formule élémentaire,  $C_8H_7N$ , est la même que celle de l'ion  $(M-CO_2)^+$  du N-méthylephthalimide. Dans les spectres de notre composé en  $C_6$  et de ses dérivés deutériés, cet ion passe de m/e 117 à m/e 119 chez le composé marqué en  $\alpha, \alpha'$ , à m/e 118 chez IV, alors que le dernier ne subit aucun déplacement. La répartition des atomes d'hydrogène composant ce fragment est par conséquent semblable à celle de m/e 161, et malgré l'absence de transition métastable, on peut affirmer que m/e 117 est issu de ce dernier par perte de  $CO_2$ . Ceci signifie que la perte de dioxyde de carbone rencontrée chez le N-méthylephthalimide se déroule chez tous les phthalimides d'alcoyle, non pas à partir de l'ion moléculaire, mais à partir de m/e 161, analogue de l'ion  $M^+$  de ce composé. C'est la présence de l'atome H  $\gamma$  qui est nécessaire à cette fragmentation. Ce dernier vient sans doute se fixer sur le site radicalaire de l'atome d'azote ionisé, ce qui permet ensuite une rupture hétérolytique de la liaison carbonyle-azote, avec réarrangement en isoimide, puis expulsion de  $CO_2$ . Si le site radicalaire était conservé, cette rupture serait défavorisée parce qu'un clivage homolytique serait dans ce cas beaucoup plus probable. Avec le N-méthylephthalimide, l'ion moléculaire se réarrange sans doute pour donner l'ion m/e 161 décrit dans le schéma ci-après. Le transfert hétérolytique de l'hydrogène  $\gamma$  sur l'atome de carbone permet d'amener la charge positive sur un meilleur site accepteur. De plus, l'azote se trouvant ainsi ionisé, la liaison en  $\alpha$  sera d'autant plus susceptible de se rompre, ce qui favorise le clivage de la liaison C-N:

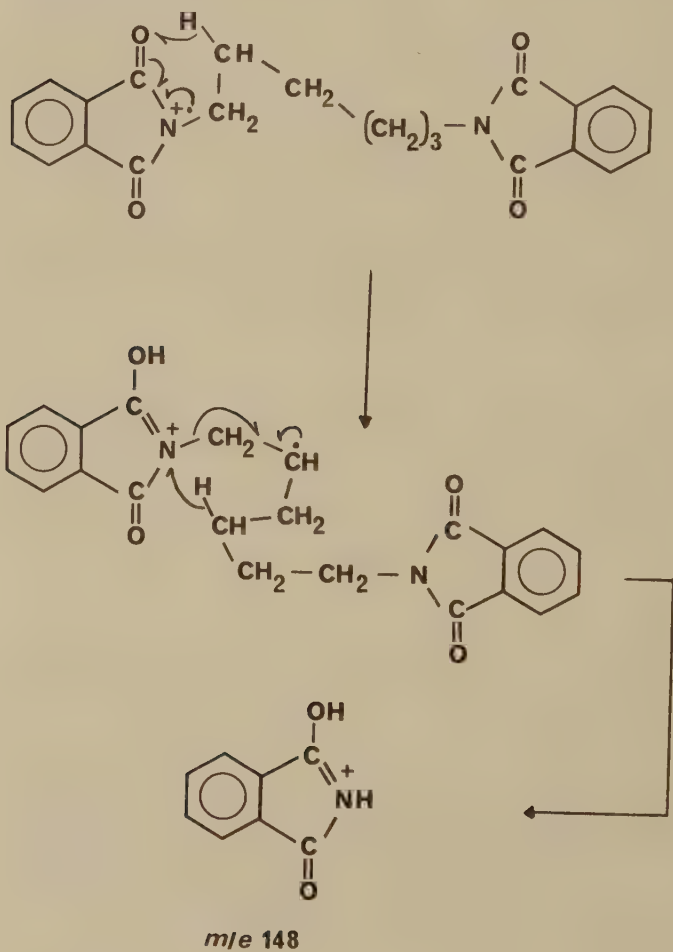


sommes intéressés à la formation de cet ion chez l'hexanediphthalimide-1,6. Les déplacements de masse, compte tenu du pic isotopique et des déplacements des deux ions de moindre intensité m/e 147 et 149, sont représentés dans le tableau 33. Il ressort de ces résultats que la formation de m/e 148 n'est pas spécifique. C'est la position  $\beta, \beta'$  qui est la plus avantagee ( $\sim$  la moitié des atomes H transférés), suivie par la position  $\gamma, \gamma'$  ( $\sim$  un tiers), alors que la position  $\alpha, \alpha'$  est la plus défavorisée. On peut supposer que la cinétique de cette fragmentation est suffisamment lente pour être précédée d'échanges intramoléculaires.

| Composé | m/e 148 | m/e 149 | m/e 150 |
|---------|---------|---------|---------|
| I       | 100     |         |         |
| II      | 79,7    | 20,3    |         |
| III     | 11,6    | 74,3    | 14,1    |
| IV      | 37,2    | 58,9    | 3,9     |

Tableau 33. Répartition des ions m/e 148 dans les spectres de l'hexanediphthalimide-1,6 et de ses dérivés deutériés. (intensité relative)

Le mécanisme principal passe sans doute par un double état de transition cyclique à six membres, en accord avec la participation élevée des positions  $\beta$  et  $\gamma$ :



## 2.4. Conclusions

L'étude d'une chaîne aliphatique substituée par deux groupes phthalimides montre que, comme pour les ditosylates, la présence d'un groupement aromatique stabilise la charge positive et donne une empreinte caractéristique au spectre de masse. Le pic de base provient d'un clivage  $\alpha$  sans réarrangement, tout à fait comparable à celui donnant le pic de base des diamines non substituées; il semble que la stabilité du noyau benzénique, alliée au fait que l'azote est un bon accepteur de la charge positive favorise un tel clivage. C'est ainsi que les clivages analogues ( $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ , etc...) sont relativement importants et se font essentiellement sans réarrangement, au contraire de ce qui se passe avec des substituants légers tels que les groupes amino et hydroxyle. On observe chez tous les alcanediphthalimides un ion  $(M-133)^+$  intéressant, qui nécessite pour sa formation une double rupture des liaisons carbonyle-azote. Cet ion ne se forme pas chez les analogues monosubstitués, ce qui démontre implicitement que la charge positive est localisée sur l'atome d'azote qui ne participe pas à la fragmentation. Les marquages au deutérium ont montré que les atomes H formant l'ion  $m/e$  133 ne sont pas tous les mêmes que ceux du fragment neutre expulsé lors de la formation de l'ion  $(M-133)^+$ . Ces deux ions sont donc issus de mécanismes totalement différents.

On trouve des ions de réarrangement intéressants tels que  $(M-71)^+$ , et la série  $m/e$  133, 105 et 77, qui aboutissent finalement au transfert d'un atome H aliphatique sur le cycle benzénique.

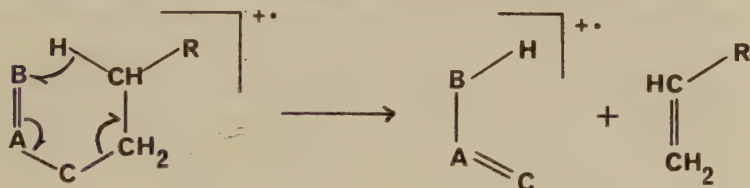
Nous avons par ailleurs résolu le problème posé

par l'ion  $(M-CO_2)^+$  du N-méthylephthalimide, fragment que l'on ne retrouvait dans aucun autre phthalimide d'alcoyle. Cet ion se forme spécifiquement à partir de m/e 161 (équivalent à l'ion moléculaire du N-méthyle-phthalimide) et la perte de  $CO_2$  donne m/e 117, fragment que l'on trouve chez tous les phthalimides étudiés. Il ne s'agit donc pas d'une perte de dioxyde de carbone à partir de n'importe quel ion moléculaire, mais spécifiquement à partir de m/e 161, lequel est présent dans tous les spectres des composés que nous avons étudiés.

E. Etude des ions de simple et de double migration  
chez les ditosylates d'alcoyle

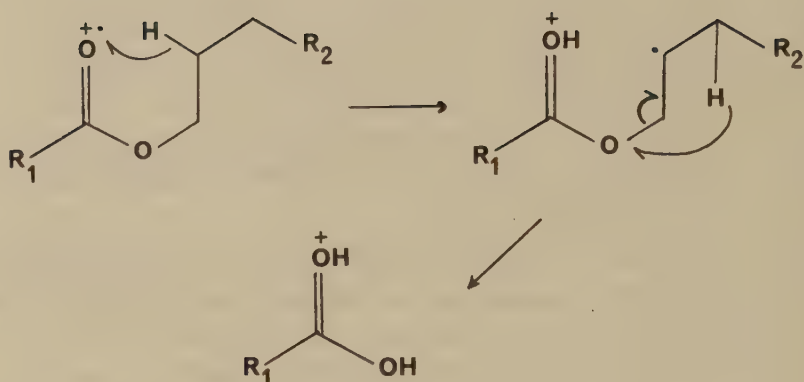
1. Rappels théoriques et bibliographiques sur le mé-  
canisme de Mac Lafferty et la double migration d'  
atomes d'hydrogène

Les réarrangements intramoléculaires d'atomes H tels que le réarrangement de Mac Lafferty chez les cétones, les esters et les composés analogues, ainsi que la double migration d'atomes H chez les esters et les acides carboxyliques sont connus depuis longtemps et ont fait l'objet de nombreuses études /76-79/. Le mécanisme de Mac Lafferty implique le transfert d'un atome H  $\gamma$  sur un atome lié à son voisin par l'intermédiaire d'une double liaison, comme cela est illustré ci-dessous:



Des études ont montré que lorsqu'un tel atome H  $\gamma$  est absent chez les cétones /80/ et les esters /81/, ce réarrangement n'a pas lieu.

Le mécanisme avec double migration d'atomes H et clivage  $\beta$  est moins spécifique que le précédent. Dans le cas de l'acétate de butyle /82/, Mac Lafferty a observé principalement une perte des atomes H  $\beta$  et  $\gamma$ , ce qui l'a amené à postuler le mécanisme suivant:



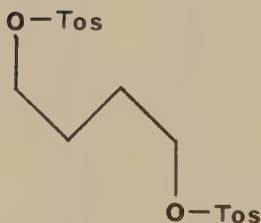
La prépondérance de ces éliminations chez les esters aliphatiques a été confirmée par d'autres études (voir par exemple /83,84,85/). Djerassi et Fenselau /64/ ont mis en évidence les mêmes fragmentations chez un ester aromatique à chaîne aliphatique, le benzoate de butyle. Ils ont observé une participation des deux autres sites de la chaîne aliphatique ( $\alpha$  et  $\delta$ ), ce qu'ils ont attribué à un fort effet isotopique. Dans une étude plus récente, Benoit et Harrison /65/ ont démontré à l'aide du benzoate de propyle, que si les positions  $\beta$  et  $\gamma$  sont nettement favorisées lors de ce transfert, tous les atomes H de la chaîne participent en fait à la formation de cet ion de double migration. Or, avec les diesters soufrés que nous avons étudiés précédemment (voir partie C), la formation de ces ions de simple et de double migration ( $m/e$  172 et 173) semble se dérouler de manière différente. Si on reprend les résultats obtenus avec le butaneditosylate-1,4 et l'hexaneditosylate-1,6 (voir pages 93 à 96), on s'aperçoit que l'ion de simple migration  $m/e$  172 se forme

avec une participation de tous les sites de la chaîne et même apparemment avec celle des atomes H aromatiques. Le même phénomène se produit avec l'ion m/e 173. Le mécanisme de formation n'est donc pas du type Mac Lafferty. On observe donc deux faits étonnants; premièrement la perte de toute spécificité, et deuxièmement la participation apparente des sites aromatiques, qui nécessite une torsion assez considérable de la chaîne aliphatique. Nous avons alors pensé que cette participation aromatique n'était en fait qu'illusoire, et qu'il pouvait s'agir d'un effet isotopique relativement fort défavorisant l'arrachement des atomes D par rapport aux atomes H dans les molécules où la chaîne aliphatique est partiellement marquée. Ceci peut expliquer l'abondance relativement élevée des ions m/e 172 et 173 chez les composés deutériés. Afin de lever cette incertitude, il était nécessaire d'étudier le butaneditosylate-1,4 avec une chaîne totalement deutériée. Le spectre de masse de ce composé doit montrer sans équivoque si les atomes H toluéniques sont effectivement transférés sur le groupe ionisé ou non.

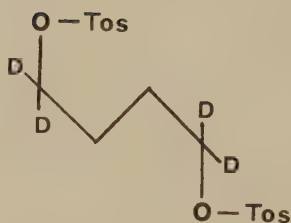
## 2. Etude du butaneditosylate-1,4 à chaîne partiellement et totalement deutériée

Les spectres de masse du butaneditosylate-1,4 (I) et de ses dérivés tétradeutériés en  $\alpha$  (II) et en  $\beta$  (III), ainsi que du dérivé octadeutérié (IV), ont été enregistrés en basse résolution afin d'étudier les transitions métastables, la composition des ions formés étant déjà connue grâce à la haute résolution (voir chapitre C).

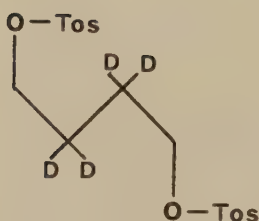
Composés synthétisés



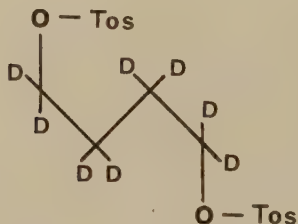
(I)



(II)



(III)



(IV)

2.1. Partie expérimentale

a) synthèses

Butaneditosylates-1,4 tétradeutéériés: La synthèse de ces dérivés est décrite dans le chapitre C, pages 83 et 84.

Butaneditosylate-1,4-d<sub>8</sub>: Nous sommes partis de l'acétylèdicarboxylate de diméthyle que nous avons deutérié avec D<sub>2</sub> /20/. La réduction par LiAlD<sub>4</sub> du succinate de diméthyle-d<sub>4</sub> ainsi obtenu donne le butanediol-1,4-d<sub>8</sub>, lequel est traité par le chlorure de l'acide p-toluènesulfo- nique selon la technique habituelle.

La composition isotopique des produits deutériés (tableau 34) a été déterminée d'après les pics moléculaires des ditosylates.

b) Enregistrement des spectres

Appareil CH<sub>4</sub>

source: 150°C

intrôduction directe: T° int= 110°C

| Composé | nombre thêorique<br>d'atomes D/molêcule | d <sub>3</sub> | d <sub>4</sub> | d <sub>7</sub> | d <sub>8</sub> |
|---------|-----------------------------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| II      | 4                                       | 1              | 99             |                |                |
| III     | 4                                       | 5              | 95             |                |                |
| IV      | 8                                       |                |                | 9              | 91             |

Tableau 34. Composition isotopique des butaneditosylates-1,4

2.2. Formation des ions de simple et de double migration chez le butaneditosylate-1,4.

Les spectres de masse à 70 eV des diesters I à IV sont représentés sur les figures 44 à 47. Nous avons de plus effectué des mesures à 20 eV pour voir si l'abaissement de l'énergie du faisceau d'électrons modifiait le rapport entre les deux ions qui nous intéressent. Cette diminution doit favoriser les réactions de réarrangement par rapport aux simples clivages et avoir le même effet sur les ions issus de doubles migrations /86/.

BUTANEDITOSYLATE-1,4

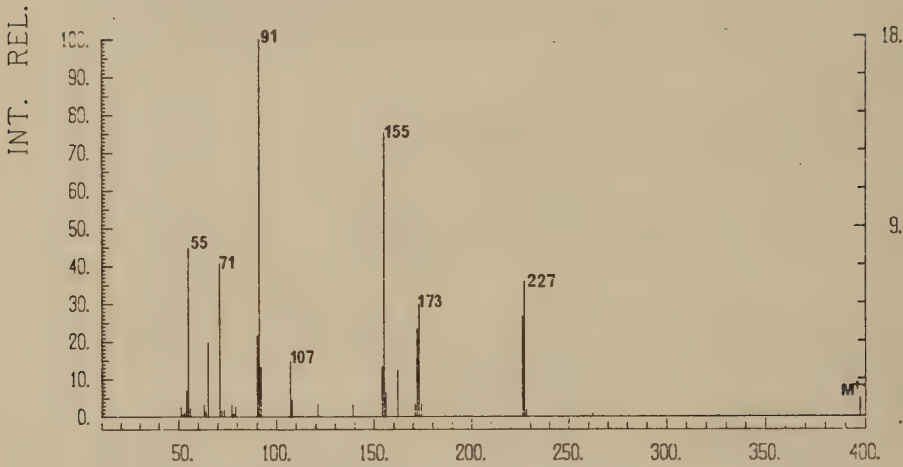


Figure 44. Spectre de masse du butaneditosylate-1,4  
(I) à 70 eV

BUTANEDITOSYLATE-1,4 (1,1,4,4-D<sub>4</sub>)

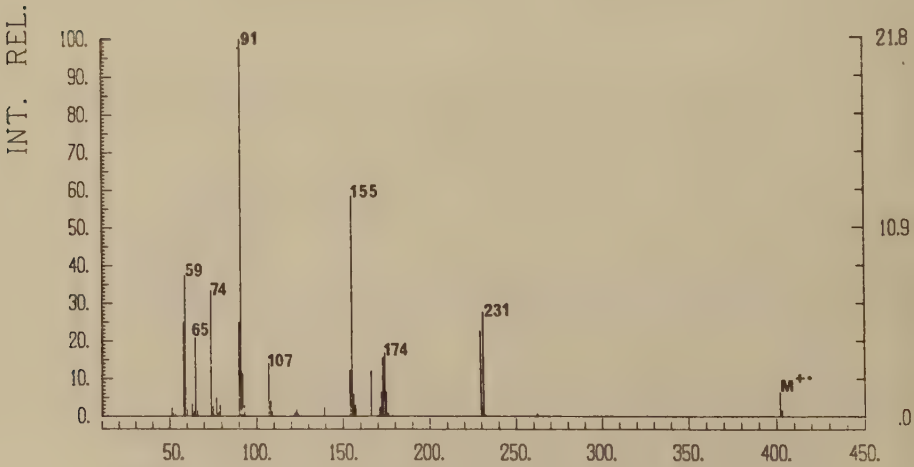


Figure 45. Spectre de masse du butaneditosylate-1,4  
(1,1,4,4-d<sub>4</sub>) (II) à 70 eV

BUTANEDITOSYLATE-1,4 (2,2,3,3-D<sub>4</sub>)

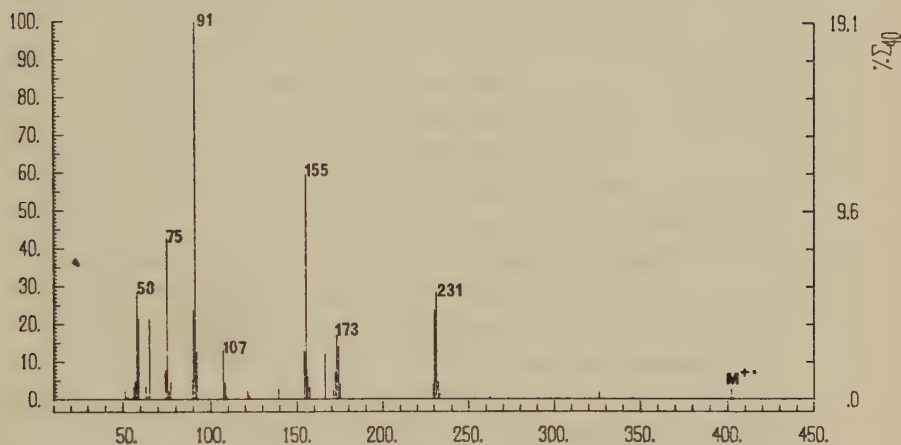


Figure 46. Spectre de masse du butaneditosylate-1,4 (2,2,3,3-d<sub>4</sub>) (III) à 70 eV

BUTANEDITOSYLATE-1,4 (1,1,2,2,3,3,4,4-D<sub>8</sub>)

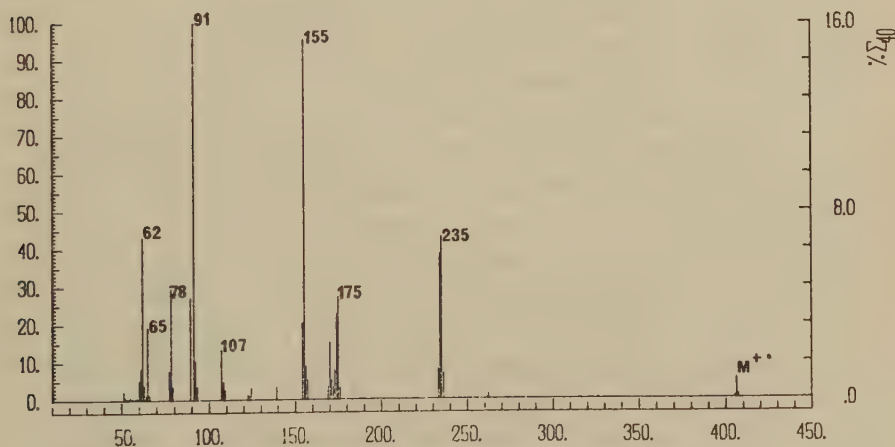


Figure 47. Spectre de masse du butaneditosylate-1,4 (1,1,2,2,3,3,4,4-d<sub>8</sub>) (IV) à 70 eV

Les déplacements de masse des ions  $m/e$  172 et 173 dans les spectres enregistrés à 70 eV sont représentés sur le tableau 35, ces valeurs étant corrigées en fonction du pic isotopique. Les résultats donnés par le spectre du produit octadeutérié sont surprenants. En effet, comme nous avons supposé que l'ion  $m/e$  172 est issu d'un mécanisme de type Mac Lafferty, son déplacement devrait être d'une unité de masse dans le spectre de IV. L'ion de simple migration  $m/e$  172 représente le 43,9% du courant ionique de  $m/e$  172 et 173 dans le spectre du composé non marqué. Cet ion de simple migration se retrouve à  $m/e$  172 et 173 dans le spectre du composé octadeutérié, et ces deux derniers ions ne transportent que le 19,7% du courant ionique des ions  $m/e$  172 à 175 de ce dérivé. L'abondance de ce fragment diminue ainsi de 26,8% dans le spectre du dérivé totalement deutérié. Il est certain qu'un fort effet isotopique doit se faire sentir; une double migration avec rupture de deux liaisons C-D doit donc être moins favorable que la simple migration qui nécessite une seule rupture C-D, la force de la liaison C-D étant supérieure à celle de la liaison C-H /87,88/. Ceci revient à dire que la double rupture devrait être moins favorable chez le composé octadeutérié que chez le composé non marqué, au contraire de ce que l'on constate. De plus, la variation de courant ionique est trop importante pour être due uniquement à un effet isotopique. On peut donc penser que l'ion  $m/e$  172 se déplace de deux unités de masse dans le spectre de IV, et qu'une partie de cet ion se forme également à la suite d'un double transfert d'hydrogène, mais à partir d'un ion précurseur différent de celui qui se forme après simple migration. L'étude des ions métastables permet de résoudre ce problème.

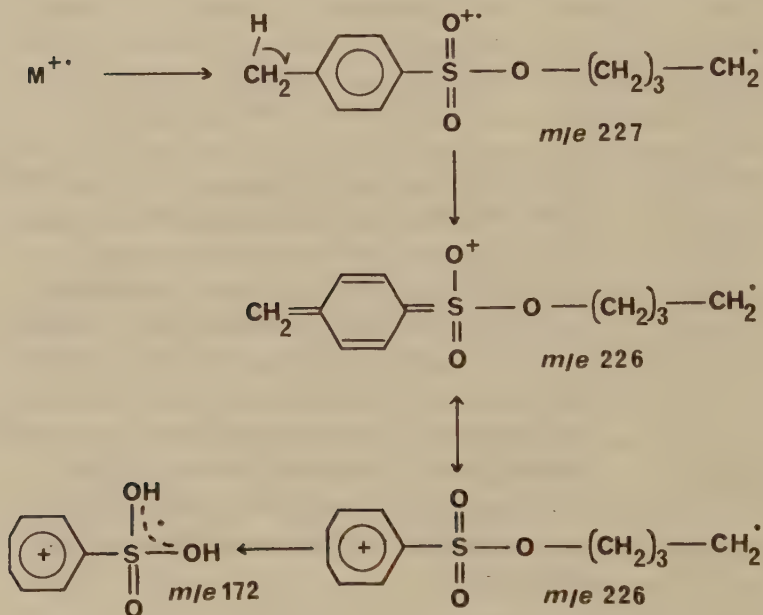
| Composé          | m/e 172<br>(%) | m/e 173<br>(%) | m/e 174<br>(%) | m/e 175<br>(%) |
|------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| I <sup>a</sup>   | 43,9           | 56,1           |                |                |
| II <sup>a</sup>  | 15,2           | 35,8           | 36,8           | 12,2           |
| III <sup>a</sup> | 13,5           | 42,7           | 36,8           | 7              |
| IV               | 5,6            | 14,1           | 35,2           | 45,1           |

Tableau 35. Déplacement des ions de simple et de double migration dans les spectres du butaneditosylate-1,4 et de ses dérivés deutériés

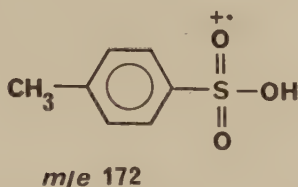
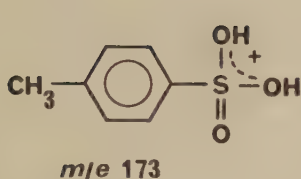
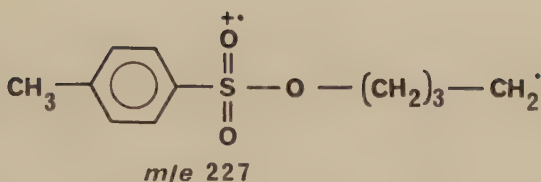
a: ces abondances relatives sont légèrement différentes de celles données dans le tableau 25, parce qu'elles sont tirées des spectres de masse obtenus avec l'appareil CH<sub>4</sub>, alors que nous avons donné précédemment les valeurs obtenues avec l'appareil SM-1B. Sur des substances aussi sensibles, une légère variation des conditions peut expliquer ces différences.

L'ion moléculaire perd un groupement p-toluènesulfonique pour donner m/e 227, (M-171)<sup>+</sup>, qui se déplace quantitativement à m/e 235 chez le dérivé octadeutérié; cette transition est accompagnée par un pic métastable à m<sup>\*</sup>=129,5 (136,0 chez IV). Cet ion m/e 227 peut perdre un atome H pour donner m/e 226, lequel se déplace quantitativement à m/e 234 dans le spectre de IV, ce qui signifie que l'atome d'hydrogène expulsé est d'origine aromatique. Or cet ion, qu'il soit ou non sous la forme d'un cation tropylium, peut très bien subir une double migration. Le clivage de la liaison C-O conduit ensuite à un ion m/e 172 comportant deux atomes H aliphatiques,

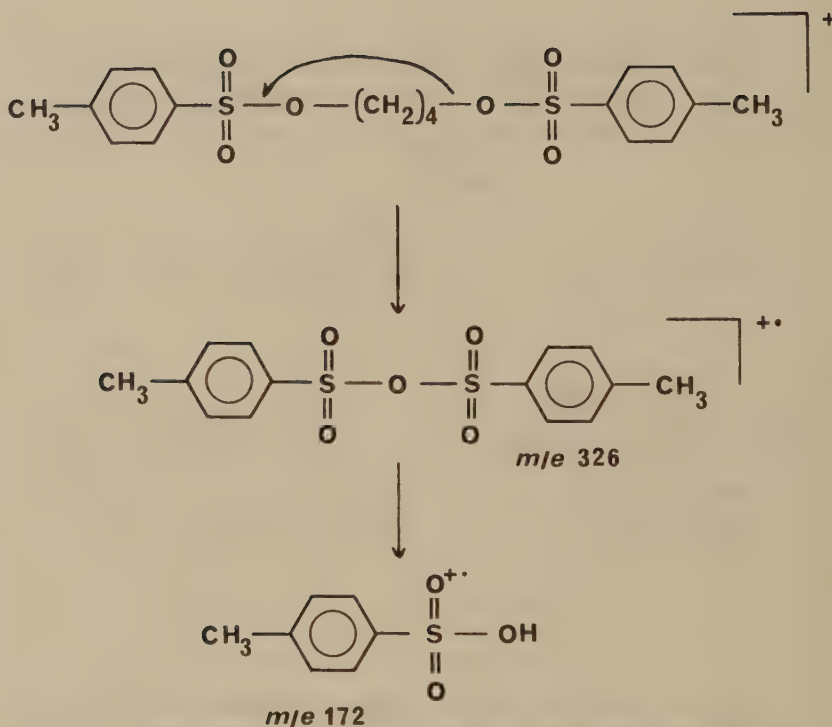
lequel se déplace à m/e 174 dans le spectre du composé octadeutéérié. Ceci peut expliquer l'abondance anormalement élevée de cet ion dans le spectre de IV:



Un pic métastable à  $m^*=131,9$  ( $d_8$ ,  $m^*=130,3$ ) montre que l'ion  $(M-171)^+$  peut subir une double migration pour donner m/e 173 (m/e 175 dans IV); une autre transition métastable à  $m^*=130,3$  (IV,  $m^*=128,8$ ) attribuée à ce même ion précurseur la possibilité de subir un simple transfert conduisant ainsi à l'ion m/e 172 (m/e 173 dans IV):



Il subsiste un ion *m/e* 172 peu abondant dans le spectre de IV qui ne peut être expliqué par aucun des mécanismes décrits ci-dessus. Or si l'on examine le spectre de masse du composé non deutérié enregistré à 20 eV, on remarque un ion distinct à *m/e* 326 (beaucoup plus abondant qu'à 70 eV) quoique d'intensité relative faible (0,5% à 20 eV). Ce fragment ne se déplace pas dans le spectre à 20 eV de IV, ce qui signifie qu'il a perdu la chaîne aliphatique et un atome d'oxygène à partir de  $\text{M}^+$ . Une transition métastable à  $m^*=90,75$  en fait également un précurseur de *m/e* 172. Comme il ne comporte aucun atome H aliphatique, seul un atome d'hydrogène aromatique pourra être transféré sur le fragment ionisé, ce qui explique sa présence chez le dérivé octa-deutérié:



On peut déterminer approximativement l'importance relative de chacun des trois mécanismes conduisant à *m/e* 172 décrits ci-dessus d'après les intensités des ions *m/e* 172, 173 et 174 dans le spectre du dérivé totalement deutérié:

- (1): simple migration à partir de *m/e* 326: ~ 10%
- (2): simple migration à partir de *m/e* 227: ~ 25%
- (3): double migration à partir de *m/e* 226: ~ 65%

L'ion *m/e* 173 se forme quant à lui à partir de *m/e* 227 par un double transfert d'hydrogène. Il doit par conséquent se retrouver totalement déplacé à *m/e* 175

dans le spectre de IV. La diminution de son intensité relative (m/e 175 dans IV=44,9%) par rapport au composé non marqué (m/e 173 dans I=55,4%) est sans doute due à l'effet isotopique qui défavorise la double migration par rapport au simple transfert. La valeur du rapport  $k_H/k_D=1,25$  est normale pour un composé aussi substitué.

Nous avons représenté dans le tableau 36 les déplacements de masse des ions m/e 172 et 173 dans le spectre à 20 eV de IV. En les comparant à ceux mesurés à 70 eV, on constate que les ions de simple migration diminuent d'importance relative (19,7% à 70 eV contre 15,2% à 20 eV) dans le spectre à basse énergie. Ceci est en accord avec la théorie, le double transfert ayant une énergie d'activation particulièrement faible, ce qui augmente son importance dans les spectres à basse énergie. C'est une preuve supplémentaire de la formation d'une partie de l'ion m/e 172 par suite d'un double transfert d'hydrogène.

On peut se demander maintenant si la formation de ces ions se déroule selon les mécanismes mis en évidence chez les esters carboxyliques (voir partie bibliographique). L'ion de simple migration issu de m/e 326 ne peut évidemment pas se former selon le mécanisme de Mac Lafferty. Nous avons calculé la participation des divers sites de la chaîne à la formation de m/e 172 (mécanismes (2) et (3)) et de m/e 173 issus de  $(M-171)^+$  et de  $(M-172)^+$ . Les résultats sont rassemblés dans le tableau 37. Ces valeurs ne sont qu'approximatives, car nous avons négligé l'effet isotopique dans nos calculs, ce dernier ne pouvant être déterminé avec assez de précision avec les composés tétradeutériés II et III. Pour l'ion m/e 173, nous avons pris comme valeur celle donnée par l'ion m/e 175 dans le spectre de IV. Malgré l'erreur

| Composé <sup>a</sup> | m/e 172<br>(%) | m/e 173<br>(%) | m/e 174<br>(%) | m/e 175<br>(%) |
|----------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| I                    | 44,6           | 55,4           |                |                |
| IV                   | 4,6            | 10,6           | 39,7           | 44,9           |

Tableau 36. Déplacement des ions de simple et de double migration dans les spectres de I et de IV à 20 eV.

a: calculs effectués en tenant compte du pic isotopique

| Ions formés     | Atomes H éliminés                   | Participation des divers sites de la molécule |
|-----------------|-------------------------------------|-----------------------------------------------|
| <u>m/e 173:</u> | 1H( $\alpha$ )+1H( $\alpha$ ): 27%  |                                               |
|                 | 1H( $\beta$ )+1H( $\beta$ ): 15,5%  | $\alpha$ : ~ 55%                              |
|                 | 1H( $\alpha$ )+1H( $\beta$ ): 57,5% | $\beta$ : ~ 45%                               |
| <u>m/e 172:</u> | 1H( $\alpha$ )+1H( $\alpha$ ): 5%   | $\alpha$ : ~ 52,5%                            |
| mécanisme (3)   | 1H( $\alpha$ )+1H( $\beta$ ): 95%   | $\beta$ : ~ 47,5%                             |
| <u>m/e 172:</u> | 1H( $\alpha$ ): 42%                 | $\alpha$ : ~ 42%                              |
| mécanisme (2)   | 1H( $\beta$ ): 58%                  | $\beta$ : ~ 58%                               |

Tableau 37. Participation des atomes H de la chaîne à la formation des ions m/e 172 et 173 chez le butaneditosylate-1,4

introduite par cette approximation, les résultats montrent sans équivoque que les mécanismes conduisant à la formation de ces ions sont totalement différents de ceux existant chez les esters carboxyliques. Il n'y a aucune spécificité dans les migrations et l'on tend plutôt vers une répartition statistique des atomes d'hydrogène de la chaîne. On ne peut par conséquent parler de mécanismes de type Mac Lafferty lors de la genèse des ions de simple et de double migration chez les alcaneditosylates- $\alpha, \omega$ .

### 2.3. Conclusions

L'étude de mécanismes de fragmentation par le biais d'une série exhaustive de composés marqués n'apporte pas toujours des résultats qui permettent de déduire avec certitude un mode de dégradation. D'une part l'effet isotopique modifie quelque peu le comportement des composés deutériés, et son influence n'est pas toujours facile à déterminer. D'autre part, les marquages alternés des sites de la molécule peuvent dissimuler certains mécanismes de fragmentation, notamment lorsque les ions étudiés sont issus de plusieurs ions parents différents, dont la dégradation aboutit à une espèce commune. Par conséquent, les études mécanistiques effectuées sur des molécules possédant  $n$  sites où l'on a  $(n-1)$  sites deutériés sont plus sujettes à de telles erreurs. Par exemple, dans notre cas, un marquage des positions  $\alpha, \alpha'$  aurait conduit à des conclusions différentes, bien qu'étant apparemment suffisant pour en déduire la participation des sites  $\beta, \beta'$ .

Les mécanismes de Mac Lafferty pour le simple et le double transfert d'hydrogène mis en évidence chez les esters carboxyliques ne sont plus valables lorsque

l'on passe aux esters soufrés. Ceci peut être attribué soit à la géométrie de ce groupement, soit à un état d'énergie interne facilitant les réarrangements d'hydrogène chez les esters soufrés. Il se peut également que ce manque de spécificité soit dû à la partie aromatique du composé. Une étude entreprise sur le benzoate de propyle /65/ a mis en évidence cette perte de spécificité par rapport aux esters carboxyliques purement aliphatiques; ce phénomène est toutefois moins prononcé que dans le cas de nos esters soufrés.

## CONCLUSION

De l'étude détaillée de la fragmentation d'un certain nombre d'alcanes bifonctionnels, nous pouvons tirer quelques conclusions quant aux modes de fragmentation, aux spécificités des mécanismes et à l'influence des substituants.

### 1) Diamines et diols

L'ion moléculaire est toujours absent chez ces deux classes de composés. Chez les diamines il est remplacé par un ion  $(M+1)^+$  dont l'intensité varie en fonction de la pression dans la source.

Chez les composés diaminés, l'ion  $M^+$  subit une perte de  $NH_2$  et de  $NH_3$ ; cette dernière fragmentation est absente chez les amines aliphatiques monofonctionnelles. Les atomes H éliminés lors de ces fragmentations proviennent aléatoirement de n'importe quel site de la molécule; c'est ainsi que la perte de  $NH_2$  se produit après qu'il y ait un échange entre un atome H de la chaîne et un des atomes d'hydrogène des substituants. Au contraire de l'ion  $(M-NH_2)^+$ , dont l'abondance varie peu, celle de l'ion  $(M-NH_3)^+$  diminue avec l'allongement de la chaîne; la formation de cet ion ne s'observe plus chez les composés ayant plus de huit atomes de carbone. Les autres ions du spectre contiennent presque tous le groupe amino, le pic de base étant issu du clivage  $\alpha$  classique des amines et transportant à lui seul plus de 30% du courant ionique total.

Les alcools donnent des ions de simple déshydratation chez les composés à moins de six atomes de carbone, alors que chez les autres on observe uniquement la perte de deux molécules d'eau. Ces ions de déshydratation se forment de manière plus spécifique que les ions de

désamination chez les diamines correspondantes, les atomes H hydroxyliques étant le plus facilement éliminés.

La moins bonne stabilisation de la charge positive par l'oxygène est à l'origine d'un comportement quelque peu différent lors de la fragmentation:

- Le pic de base issu du clivage  $\alpha$  des alcools transporte en moyenne trois fois moins de courant ionique que chez les diamines.
- Il y a prépondérance des fragments hydrocarbonés par rapport aux fragments oxygénés chez les diols à chaîne moyenne et longue.

En ce qui concerne les échanges intramoléculaires d'atomes H, ils sont très nombreux chez les diamines et diminuent très fortement chez les diols correspondants. Plus la chaîne hydrocarbonée s'allonge, plus ces échanges augmentent. Les fragments contenant l'hétéroatome sont plus sujets à ces échanges que les ions purement hydrocarbonés. C'est la stabilité des ions formés qui doit être en cause, les ions hydrocarbonés étant moins stables et se décomposant par conséquent plus rapidement que ceux comportant l'hétéroatome.

Les équilibres d'atomes H chez les ions de déshydratation des alcanediols ont également été mis en évidence chez les polyols cycliques tels que les cyclopentanediols, -triols et tétrols /89/. Chez ces composés, la perte d'une deuxième molécule d'eau est toujours précédée par des réarrangements d'atomes H, comme nous l'avons constaté avec l'hexanediol-1,6.

## 2) Tosylates et phthalimides

L'ion moléculaire est toujours abondant chez les

ditosylates. Son importance relative est encore plus grande chez les diphthalimides correspondants, puisqu'il donne même le pic de base dans le spectre du propanediphthalimide-1,3.

La directivité du groupe aromatique se fait nettement sentir lors de la fragmentation de ces composés. Chez les ditosylates, un groupe p-toluènesulfonique est tout de suite éliminé. Le pic de base est l'ion  $((\text{CH}_2)_{n-1})^+$  chez tous les ditosylates étudiés, hormis chez le composé possédant quatre atomes de carbone dans la chaîne aliphatique où c'est le cation tropylium qui devient l'ion le plus intense du spectre. Dans la région supérieure à m/e 90, les ions de dégradation des ditosylates comportent peu de fragments contenant des unités de la chaîne aliphatique. Seuls l'ion moléculaire et les ions  $(M-171)^+$  et  $(M-172)^+$  font partie de ces derniers.

Chez les diphthalimides, l'ion issu du clivage  $\alpha$ , m/e 160, est le pic de base de tous les composés étudiés. Les clivages homologues ( $\beta$ ,  $\gamma$ , etc...) se déroulent avec ou sans réarrangement, les atomes H transférés provenant de sites spécifiques. On observe par contre un ion m/e 148 qui nécessite un double transfert d'atomes H pour sa formation, comme pour l'ion m/e 173 des ditosylates, et qui, tout comme ce dernier, capture les atomes H de la chaîne de manière totalement aléatoire.

Les diphthalimides subissent quelques réarrangements squelettiques intéressants et montrent une fragmentation inattendue au niveau d'un des deux atomes d'azote; elle consiste en la rupture simultanée des deux liaisons carbonyle-azote, aboutissant à la création d'un ion diazoté où l'un des hétéroatomes n'est plus substitué.

La spécificité des atomes H transférés au cours des

diverses fragmentations est beaucoup plus grande chez les diphthalimides que chez les ditosylates. Le groupe phthalimide induit des réactions rapides, avec peu de réarrangements, ce qui n'est pas le cas du substituant p-toluènesulfonique.

Le manque total de spécificité observé chez les ditosylates lors de la formation des ions m/e 172 et 173 nous conduit à mettre en doute la validité des mécanismes de Mac Lafferty pour la formation des ions de simple et de double migration chez les diesters aromatiques à chaîne aliphatique. Ils ne sont en tout cas pas applicables à nos diesters soufrés.

Nous pensons que ce travail, dont nous avons déjà publié certains des résultats /90,91/, contribue à une meilleure connaissance de la spectrométrie de masse des composés aliphatiques bifonctionnels qui est encore très peu documentée. Il serait intéressant de compléter ces recherches par l'étude d'amino-alcools et d'amino-cétones notamment, ainsi que par une étude plus approfondie des mécanismes de formation des ions de simple et de double migration que l'on observe dans les spectres des dibenzoates et des ditoluates.

## B I B L I O G R A P H I E

- /1/ H. Budzikiewicz, C. Djerassi & D.H. Williams,  
"Mass Spectrometry of Organic Compounds", Holden-  
Day, San-Francisco (1967).
- /2/ F.W. McLafferty, "Mass Spectrometry of Organic  
Ions", Academic Press, New-York & London (1963).
- /3/ J.H. Beynon, R.A. Saunders & A.E. Williams,  
"the Mass Spectra of Organic Molecules", Elsevier,  
Amsterdam (1968).
- /4/ Q.N. Porter & J. Baldas, "Mass Spectrometry of  
Heterocyclic Compounds", Wiley-Interscience,  
New-York (1971).
- /5/ H. Budzikiewicz, "Massenspektrometrie", Verlag  
Chemie, Weinheim (1972).
- /6/ H. Budzikiewicz, C. Djerassi & D.H. Williams,  
"Structure Elucidation of Natural Products by  
Mass Spectrometry, vol 1: Alkaloids", Holden-  
Day, San-Francisco (1964).
- /7/ H. Budzikiewicz, C. Djerassi & D.H. Williams,  
"Structure Elucidation of Natural Products by  
Mass Spectrometry, vol 2: Steroids, Terpenoids,  
Sugar", Holden-Day, San-Francisco (1964)
- /8/ M.C. Hamming & N.G. Foster, "Interpretation of  
Mass Spectra of Organic Compounds", Academic  
Press, New-York (1972).
- /9/ (a) "Mass Spectrometry, vol 1, Specialist Periodi-  
cal Reports", the Chemical Society, London (1971).

- (b) idem, vol 2, (1973).
- (c) idem, vol 3, (1975).
- (d) idem, vol 4, (1977).
- /10/ "Mass Spectrometry Bulletin", Mass Spectrometry Data Centre, Aldermaston, U.K.
- /11/ "Chemical Abstracts: CA selects - Mass Spectrometry", the American Chemical Society.
- /12/ "Organic Mass Spectrometry", Heyden & Son limited, Spectrum House, Alderton Crescent, London NW4 3xx.
- /13/ C. Brunnée & H. Voshage, "Massenspektrometrie", Verlag Karl Thiemig KG, Munich (1964).
- /14/ H. Kienitz, "Massenspektrometrie", Verlag Chemie, Weinheim (1968).
- /15/ G. Singy, "Etude en Spectrométrie de Masse des Cyclopentanes et Cyclopentènes Hydroxylés", thèse n° 1629, Université de Genève (1973).
- /16/ voir réf. /1/ p. 297-303 et réf. citées.
- /17/ (a) G. Eckhardt, K.J. Goebel, G. Tondorf & S. Goenechea, Org. Mass Spectrom. 9, 1073 (1974).  
(b) H.J. Veith, A. Guggisberg & M. Hesse, Helv. Chim. Acta 54, 653 (1971).
- /18/ F. Mayerl & M. Hesse, Helv. Chim. Acta 59, 127 (1976).
- /19/ J.G. Atkinson, J.J. Csakvary, G.T. Herbert & R.S. Stuart, J. Am. Chem. Soc. 90, 498 (1968).
- /20/ M.K. Strong, P. Brown & C. Djerassi, Org. Mass Spectrom. 2, 1201 (1969).
- /21/ G.J. Kallos & L.B. Westover, Tetrah. Letters, 1223 (1967).

- /22/ I. Dzidic & J.A. McCloskey, J. Am. Chem. Soc. 93, 4955 (1971).
- /23/ H.E. Audier, A. Milliet, C. Perret, J.C. Tabet & P. Varenne, Org. Mass Spectrom. 13, 315 (1978).
- /24/ D.A. Lightner, F.W. Sunderman, L. Hurtado & E. Thommen, Org. Mass Spectrom. 3, 1325 (1970).
- /25/ H. Schwarz, C. Wesdemiotis & B. Hess, Org. Mass Spectrom. 10, 595 (1975).
- /26/ réf. /1/ p. 94 et réf. citées
- /27/ réf. /3/ p. 134 et réf. citées
- /28/ "Atlas of Mass Spectral Data", Editeurs E. Stenhagen, S.A. Abrahamsson & F.W. McLafferty, Interscience Publishers, New-York (1969).
- /29/ réf. /1/ p. 104 et réf. citées.
- /30/ réf. /3/ p. 151 et réf. citées
- /31/ J. Kossanyi, J.P. Morizur, B. Furth & J. Wiemann, Org. Mass Spectrom. 1, 777 (1968).
- /32/ G. Horváth & J. Kuszmann, Org. Mass Spectrom. 6, 447 (1972).
- /33/ H. Schwarz, U. Rapp & B. Windel, Org. Mass Spectrom. 11, 219 (1976).
- /34/ H. Schwarz, Org. Mass Spectrom. 11, 313 (1976).
- /35/ G. Horváth & J. Kuszmann, Org. Mass Spectrom. 12, 45 (1977)
- /36/ H. Bosshardt & M. Hesse, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 13, 252 (1974).
- /37/ R. Yamdagni & P. Kebarle, J. Am. Chem. Soc. 95, 3504 (1973).

- /38/ E.D. Smith & R.D. Radford, *Analyt. Chem.* 33, 1160 (1961).
- /39/ T.A. Whitney, L.P. Klemann & F.H. Field, *Analyt. Chem.* 43, 1048 (1971).
- /40/ D.F. Hunt, C.N. McEwen & R.A. Upham, *Tetrah. Letters* 47, 4539 (1971).
- /41/ J. Winkler & F.W. McLafferty, *Tetrahedron* 30, 2971 (1974).
- /42/ F.H. Field, *Accounts Chem. Res.* 1, 42 (1968).
- /43/ A.L. Burlingame, "Topics in Organic Mass Spectrometry", vol 2, p. 74-79, Wiley-Interscience, New-York (1970).
- /44/ G.W.A. Milne, "Mass Spectrometry: Techniques and Applications", p. 190, Wiley-Interscience, New-York (1971).
- /45/ M.S.B. Munson & F.H. Field, *J. Am. Chem. Soc.* 88, 2621 (1966).
- /46/ M.S.B. Munson & F.H. Field, *J. Am. Chem. Soc.* 88, 4337 (1966).
- /47/ F.H. Field, *J. Am. Chem. Soc.* 92, 2672 (1970).
- /48/ valeurs tirées de: A. Frigerio & E.L. Ghisalberti, "Mass Spectrometry in Drug Metabolism", édité par A. Frigerio & E.L. Ghisalberti, Plenum Publishing Corporation, p. 294 (1977).
- /49/ R. Houriet, G. Parisod & T. Gäumann, *J. Am. Chem. Soc.* 99, 3599 (1977).
- /50/ réf. /1/ p. 563-565 et réf. citées.
- /51/ W.E. Truce, R.W. Campbell & G.D. Madding, *J. Org. Chem.* 32, 308 (1967).

- /52/ V. Kubelka & J. Mostecký, Org. Mass Spectrom. 7, 283 (1973).
- /53/ R.H. Wiley, Org. Mass Spectrom. 4, 55 (1970).
- /54/ L.R. Williams, Org. Mass Spectrom. 1, 613 (1968).
- /55/ R.J. Soothill & L.R. Williams, Org. Mass Spectrom. 6, 141 (1972).
- /56/ R.J. Soothill & L.R. Williams, Org. Mass Spectrom. 6, 1145 (1972).
- /57/ I. Pratanata, L.R. Williams & R.N. Williams, Org. Mass Spectrom. 9, 418 (1974).
- /58/ I. Pratanata, L.R. Williams & R.N. Williams, Org. Mass Spectrom. 8, 175 (1974).
- /59/ E. Block, M.D. Bentley, F.A. Davis, I.B. Douglass & J.A. Lacadie, J. Org. Chem. 40, 2770 (1975).
- /60/ T. Graafland, J.B.F.N. Engberts & W.D. Weringa, Org. Mass Spectrom. 10, 33 (1975).
- /61/ J.Ø. Madsen, C. Nolde, S.O. Lawesson, G. Schroll, J.H. Bowie & D.H. Williams, Tetrah. Letters 49, 4377 (1965).
- /62/ S. Meyerson, H. Drews & E.K. Fields, Analyt. Chem. 36, 1294 (1964).
- /63/ M.F. Grostic, R.J. Wnuk & F.A. McKellar, J. Am. Chem. Soc. 88, 4664 (1966).
- /64/ C. Djerassi & C. Fenselau, J. Am. Chem. Soc. 87, 5756 (1965).
- /65/ F.M. Benoit & A.G. Harrison, Org. Mass Spectrom. 11, 1056 (1976).
- /66/ R.A.W. Johnstone, B.J. Millard & D.S. Millington, Chem. Comm., 600 (1966).

- /67/ R.T. Aplin & J.H. Jones, Chem. Comm., 261 (1967).
- /68/ R.T. Aplin & J.H. Jones, J. Chem. Soc. (C),  
1770 (1968).
- /69/ T.W. Bentley & R.A.W. Johnstone, J. Chem. Soc.  
(C), 2354 (1968).
- /70/ J.L. Cotter & R.A. Dine-Hart, Chem. Comm., 809  
(1966).
- /71/ J.L. Cotter & R.A. Dine-Hart, Org. Mass Spectrom.  
1, 915 (1968).
- /72/ C.M. Anderson, R.N. Warrener & C.S. Barnes, Chem.  
Comm., 166 (1968).
- /73/ A.M. Duffield, H. Budzikiewicz & C. Djerassi, J.  
Am. Chem. Soc. 87, 2913 (1965).
- /74/ A. Maquestiau & P. Lejeune, Bull. Soc. Chim.  
Belges 78, 309 (1969).
- /75/ W.J. Feast, J. Put, F.C. de Schryver & F.C.  
Compernelle, Org. Mass Spectrom. 3, 507 (1970).
- /76/ D.G.I. Kingston, J.T. Bursey & M.M. Bursey,  
Chem. Rev. 74, 215 (1974).
- /77/ S. Meyerson & J.D. McCollum, Advan. Anal. Chem.  
Instrum. 2, 179 (1963).
- /78/ réf. /1/ p. 155.
- /79/ J.H. Bowie, "the Chemistry of Carbonyl Compounds",  
vol 2, J. Zabicky, Interscience, New-York (1970).
- /80/ R.R. Arndt & C. Djerassi, Chem. Comm., 578 (1965).
- /81/ R. Ryhage & E. Stenhagen, Arkiv Kemi 14, 497  
(1959).
- /82/ F.W. McLafferty & M.C. Hamming, Chem. Ind. (London),  
1366 (1958).

- /83/ F.V. Godbole & P. Kebarle, Trans. Faraday Soc. 58, 1897 (1962).
- /84/ A.G. Harrison & E.G. Jones, Can. J. Chem. 43, 960 (1965).
- /85/ W. Benz & K. Biemann, J. Am. Chem. Soc. 86, 2375 (1964).
- /86/ D.H. Williams & I. Howe, "Principles of Organic Mass Spectrometry", McGraw-Hill, p. 115-116 (1972).
- /87/ S.E. Scheppele, Chem. Rev. 72, 511 (1972).
- /88/ M. Corval & P. Masclet, Org. Mass Spectrom. 6, 511 (1972).
- /89/ réf. /15/ p. 57-178
- /90/ P-A. Blanc, G.A. Singy & A. Buchs, Org. Mass Spectrom. 11, 995 (1976).
- /91/ P-A. Blanc, F.O. Gülaçar & A. Buchs, Org. Mass Spectrom. 13, 135 (1978).





